

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 523 657**

51 Int. Cl.:

**C07C 209/16** (2006.01)

**C07C 209/18** (2006.01)

**C07C 213/02** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **01.02.2005 E 05712488 (5)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **27.08.2014 EP 1718596**

54 Título: **Preparación catalítica de amino-éter alcoholes severamente impedidos estéricamente usando un catalizador cargado de metal**

30 Prioridad:

**17.02.2004 US 545197 P**

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:

**28.11.2014**

73 Titular/es:

**EXXONMOBIL RESEARCH AND ENGINEERING  
COMPANY (100.0%)  
1545 ROUTE 22 EAST, P.O. BOX 900  
ANNANDALE, NJ 08801-0900, US**

72 Inventor/es:

**MALEZ, ANDRZEJ;  
ELIA, CHRISTINE, NICOLE;  
BISHOP, ADEANA, RICHELLE;  
MOZELESKI, EDMUND, JOHN y  
SISKIN, MICHAEL**

74 Agente/Representante:

**LEHMANN NOVO, María Isabel**

**ES 2 523 657 T3**

Aviso: En el plazo de nueve meses a contar desde la fecha de publicación en el Boletín europeo de patentes, de la mención de concesión de la patente europea, cualquier persona podrá oponerse ante la Oficina Europea de Patentes a la patente concedida. La oposición deberá formularse por escrito y estar motivada; sólo se considerará como formulada una vez que se haya realizado el pago de la tasa de oposición (art. 99.1 del Convenio sobre concesión de Patentes Europeas).

## DESCRIPCIÓN

Preparación catalítica de amino-éter alcoholes severamente impedidos estéricamente usando un catalizador cargado de metal

## CAMPO DE LA INVENCION

- 5 La presente invención se refiere a la producción de amino-éter alcoholes severamente impedidos estéricamente, de diaminopolialquenil éteres, y sus mezclas, usando una mezcla de amino primario y polialquenil éter glicol que se hacen reaccionar sobre un catalizador que comprende uno o más componentes metálicos catalíticamente activos depositados sobre un soporte, realizándose el procedimiento catalítico a temperatura y presión elevadas.

## DESCRIPCIÓN DE LA TÉCNICA RELACIONADA

- 10 La producción catalítica de amino-éter alcoholes severamente impedidos estéricamente ya está establecida en la bibliografía. Tales amino-éter alcoholes severamente impedidos estéricamente se obtienen haciendo reaccionar un compuesto amino primario, tal como terc-butilamina (TBA), con un polialquenil éter glicol, tal como dietilenglicol (DEG), en presencia de una cantidad catalíticamente eficaz de un catalizador de hidrogenación soportado que contiene un metal del Grupo VIII, a temperaturas y presión elevadas, tal como alrededor de 160°C a alrededor de 425°C y alrededor de 50 a alrededor de 3.000 psig (20684 kPag), como se describe en la patente US 4.487.967. La reacción de la terc-butil amina con dietilenglicol produce etoxietanol-terc-butilamina, conocida como EETB. La EETB es útil en procedimientos de tratamiento de gases para la eliminación selectiva de H<sub>2</sub>S de corrientes gaseosas que contienen mezclas de H<sub>2</sub>S y CO<sub>2</sub>. El uso de tales amino-éter alcoholes severamente impedidos estéricamente en tal procedimiento de separación se describe en los documentos USP 4.894.178; USP 4.405.585; USP 4.508.692; USP 4.618.481; USP 4.112.052; USP 4.961.873; USP 4.892.674; USP 4.417.075.

- 20 Sin embargo, existe la necesidad de un nuevo procedimiento para la producción de amino-éter alcoholes severamente impedidos estéricamente que produzca un menor nivel de subproductos indeseables y que tenga una selectividad mejorada por los productos deseados. Es un objeto de la presente invención proporcionar un nuevo procedimiento catalítico para la producción de amino-éter alcoholes severamente impedidos estéricamente usando una clase específica de catalizador que está afectado por un nivel elevado de conversión de los materiales de partida y selectividad por el producto final deseado.

## DESCRIPCIÓN DE LA FIGURA

- 30 La Figura 1 es una gráfica del nivel de conversión de dietilenglicol frente a la relación molar EETB/TBM para un experimento del procedimiento usando un catalizador obtenido usando un auxiliar de la dispersión orgánico y representativo de los usables en la presente invención en comparación frente a otros tres experimentos del procedimiento que utilizan catalizadores obtenidos sin el uso de un auxiliar de la dispersión orgánico y representativos de aquellos fuera de la presente invención. TBM es un producto secundario indeseable (N-terc-butilmorfolina).

## SUMARIO DE LA INVENCION

- 35 La presente invención se refiere a un procedimiento para la producción de amino-éter alcoholes severamente impedidos estéricamente, de diaminopolialquenil éteres, y sus mezclas, preferible y predominantemente amino-éter alcoholes severamente impedidos estéricamente, mediante la reacción de un compuesto amino primario con un polialquenil éter glicol sobre un catalizador que comprende uno o más metales muy dispersos catalíticamente activos soportados sobre uno o más materiales de soporte.
- 40 El material de soporte catalítico puede comprender uno o más materiales de soporte mesoporosos ordenados.
- El material de soporte catalítico también puede comprender uno o más materiales de soporte mesoporosos ordenados en forma de matriz o unidos con el uno o más materiales adicionales seleccionados del grupo que consiste en material de soporte amorfo convencional, material de soporte cristalino, y sus mezclas.
- 45 El material de soporte catalítico también puede comprender uno o más materiales de soporte mesoporosos ordenados combinados en mezcla con el uno o más materiales de soporte mesoporosos de porosidad mixta.
- El material de soporte catalítico también puede comprender uno o más materiales de soporte seleccionados del grupo que consiste en material de soporte amorfo convencional, materiales de soporte cristalinos, y sus mezclas.
- 50 El metal catalíticamente activo comprende níquel, y puede comprender además al menos un metal adicional seleccionado del grupo que consiste en el grupo de transición 1B (por ejemplo, cobre), grupo IIA (por ejemplo, magnesio), y sus mezclas, y es preferiblemente níquel y cobalto, lo más preferible níquel.

## DESCRIPCIÓN DETALLADA DE LA INVENCION

En el procedimiento de la presente invención, se hace reaccionar un compuesto amino primario con un polialquenil

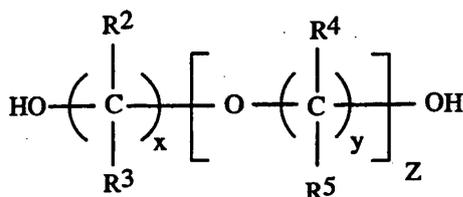
- éter glicol en presencia de un catalizador que comprende uno o más metales catalíticamente activos dispersos sobre uno o más materiales de soporte. La clase de materiales de soporte identificada como materiales mesoporosos ordenados que tienen un volumen de poros elevado, una superficie específica elevada, y aberturas de poros controladas de al menos 2 nm, son útiles para la producción de amino-éter alcoholes severamente impedidos estéricamente. Tales materiales de soporte mesoporosos se pueden usar como tales, o se pueden combinar con materiales adicionales tales como materiales de matriz/aglutinantes tales como materiales macroporosos, por ejemplo sílice o alúmina convencional, o se pueden combinar con materiales de porosidad mixta como materiales de matriz/aglutinantes. Otros soportes útiles para el metal catalíticamente activo muy disperso son los materiales de soporte amorfos convencionales y/o materiales de soporte cristalinos.
- 10 El procedimiento comprende la producción por lotes o continua de amino éter alcoholes severamente impedidos estéricamente haciendo reaccionar

(a) un compuesto amino primario de la fórmula general



- 15 en la que  $R^1$  se selecciona del grupo que consiste en radicales alquilo secundarios y terciarios que tienen 3 a 8 átomos de carbono, radicales cicloalquílicos que tienen 3 a 8 átomos de carbono, y sus mezclas, preferiblemente radicales alquílicos secundarios o terciarios que tienen 4 a 6 átomos de carbono, más preferiblemente radicales alquílicos terciarios que tienen 4 a 6 átomos de carbono, con

(b) un polialquenil éter glicol de la fórmula general



- 20 en la que  $R^2$ ,  $R^3$ ,  $R^4$  y  $R^5$  se seleccionan cada uno independientemente del grupo que consiste en hidrógeno, radicales de alquilo de  $C_1-C_4$ , radicales de cicloalquilo de  $C_3-C_8$ , con la condición de que si el átomo de carbono de  $R^1$  unido directamente al átomo de nitrógeno es un radical alquilo secundario, al menos uno de  $R^2$  y  $R^3$  enlazado directamente al carbono que está enlazado al grupo hidroxilo es un radical alquilo o cicloalquilo, x e y son cada uno números enteros positivos que oscilan independientemente de 2 a 4, y Z es de 1 a 10, llevándose a cabo dicho procedimiento en presencia de un catalizador que comprende uno o más metales de transición catalíticamente activos del Grupo VIII de la Tabla Periódica, excluyendo el platino y paladio, ya sea solos o junto con uno o más metales adicionales seleccionados del grupo que consiste en cualquiera o ambos del grupo principal IIA y del grupo de metales de transición IB, a temperaturas y presiones elevadas, y en el que la relación en moles de compuesto amino a polialquenil éter glicol está en el intervalo 10:1 a 0,5:1, preferiblemente 5:1 a 1:1, más preferiblemente 3:1 a 1:1, con la condición de que la relación sea menor que 2:1 cuando Z es mayor que 1. Cuando Z es 1, la relación está muy preferiblemente entre alrededor de 3:1 y alrededor de 2:1.

- 35 Preferiblemente,  $R^1$  es un radical alquilo que tiene 4 a 6 átomos de carbono,  $R^2$  y  $R^3$  son hidrógeno, x e y son 2, y Z es 1. Las aminas primarias típicas de alquilos secundarios o terciarios útiles en el presente procedimiento incluyen isopropil amina, terc-butil amina, 1-metil-1-etil propil amina, y terc-amil amina. Lo más preferible,  $R^1$  es terc-butilo,  $R^2$ ,  $R^3$ ,  $R^4$  y  $R^5$  son hidrógeno, x e y son 2, y Z es 1. Cuando los agentes reaccionantes se definen así, el compuesto producido es predominantemente etoxietanol terc-butil amina (EETB) con una pequeña cantidad, si la hay, de bis(terc-butiletoxi)etano coproducido (un diamino polialquenil éter).

- 40 La reacción del compuesto de amina primaria con el polialquenil éter glicol se realiza a una presión de hidrógeno cargada a temperatura ambiente de alrededor de cero a alrededor de 300 psig (2068 kPag), preferiblemente alrededor de 20 a alrededor de 200 psig (138 a 1380 kPag), más preferiblemente alrededor de 20 a alrededor de 150 psig (138 a 1034 kPag), a una temperatura de alrededor de 150 a alrededor de 350°C, preferiblemente alrededor de 160 a alrededor de 300°C, más preferiblemente alrededor de 180 a alrededor de 225°C, a una presión de reacción del reactor total a la temperatura de funcionamiento de alrededor de 50 a alrededor de 1.500 psig (345 a 10342 kPag), preferiblemente alrededor de 50 a alrededor de 1000 psig (345 a 6895 kPag), más preferiblemente alrededor de 50 a alrededor de 500 psig (345 a 3447 kPag). El tiempo durante el que se ejecuta la reacción es importante en términos de formación de subproductos. El tiempo real requerido en una reacción particular variará, y depende de los agentes reaccionantes específicos, de la temperatura y presión usadas, así como del tamaño del lote que se esté procesando. Tiempos de reacción prolongados generalmente favorecen la formación de subproductos, como lo hacen las temperaturas de reacción más elevadas. En general, la reacción se ejecuta durante un tiempo que oscila de alrededor de 0,5 a alrededor de 24 horas, preferiblemente alrededor de 1 a alrededor de 12 horas, más preferiblemente alrededor de 2 a alrededor de 8 horas.

En el presente procedimiento, la concentración del catalizador que comprende uno o más metales muy dispersos catalíticamente activos soportados sobre uno o más materiales de soporte es aquella que sea suficiente para promover la conversión catalítica de la amina primaria y del polialquencil éter glicol en el amino-éter alcohol severamente impedido estéricamente, del diaminopolialquencil éter, y/o sus mezclas. De este modo, la cantidad de catalizador presente con respecto a la cantidad total de agente reaccionante oscilará generalmente de alrededor de 0,001 a alrededor de 10% en peso, preferiblemente alrededor de 0,01 a alrededor de 8% en peso, más preferiblemente alrededor de 0,01 a alrededor de 5% en peso de catalizador, basado en el peso de la carga de agente reaccionante total.

La reacción se puede realizar en cualquier vasija reactiva capaz de soportar las presiones y temperaturas necesarias para llevar a cabo el procedimiento. Los agentes reaccionantes se pueden mezclar con el catalizador y se pueden hacer reaccionar en un procedimiento por lotes. El catalizador en el reactor se puede suspender en la mezcla de reacción, o se puede encerrar en un cesto. Como alternativa, los agentes reaccionantes se pueden hacer pasar sobre un lecho fijo del catalizador, ya sea a favor de la corriente o en contracorriente. Otros reactores adecuados para uso incluyen reactores de lecho móvil y reactores agitados continuamente. Por ejemplo, en un reactor agitado continuamente, el catalizador se hace circular y los agentes reaccionantes y los productos de reacción se hacen pasar a través de la vasija de reacción a una velocidad controlada.

La reacción se puede llevar a cabo en ausencia de cualquier disolvente añadido, funcionando los agentes reaccionantes líquidos como el medio de reacción líquido para facilitar la reacción. Sin embargo, se puede incluir en el medio de reacción un disolvente inerte.

Los disolventes típicos incluyen éteres lineales o cíclicos o compuesto que contiene hidrocarburos en el que los agentes reaccionantes se disolverán, en un reactivo en exceso de amina de alquilo secundario o terciario. El disolvente debería tener un peso molecular relativamente bajo para facilitar la eliminación del producto de la reacción. La cantidad del disolvente puede variar, pero generalmente oscilará de alrededor de 10 a 50% en peso, preferiblemente de alrededor de 15 a 30% en peso, basado en el peso de los agentes reaccionantes usados. Los ejemplos de disolventes típicos incluyen éter dimetílico, éter dimetílico de etilenglicol, tolueno, tetrahidrofurano. Debido a que el reactivo amínico en exceso puede funcionar como disolvente, puede haber isopropil amina, terc-butil amina, terc-amil amina, y similares, en exceso en el reactor funcionando como disolvente. Los disolventes preferidos incluyen tetrahidrofurano, éter dimetílico, éter dimetílico de etilenglicol, y tolueno.

El catalizador empleado es uno o más metales reducidos dispersos en uno o más materiales de soporte, uno o más metales reducidos dispersos en uno o más materiales de soporte mesoporosos, uno o más metales reducidos dispersos en uno o más materiales de soporte mesoporosos, combinados en mezcla con uno o más materiales de soporte macroporosos, siendo el uno o más materiales de soporte macroporosos una matriz o un aglutinante, o uno o más metales reducidos dispersos en uno o más materiales de soporte mesoporosos combinados en mezcla con uno o más materiales de porosidad mixta, o uno o más metales reducidos dispersos en uno o más materiales de soporte amorfos convencionales y/o materiales de soporte cristalinos.

Para los fines de la presente invención, los términos "macroporos" y "mesoporos" se usan como se definen en Pure Appl. Chem., 45 (1976), 79, principalmente como poros cuyo diámetro está por encima de 50 nm (macroporos) o cuyo diámetro es de 2 nm a 50 nm (mesoporos). En el procedimiento de la presente invención, el uno o más metales catalíticamente activos se depositan sobre un soporte catalítico específico.

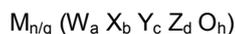
El soporte puede comprender uno o más materiales mesoporosos ordenados con una única estructura y geometría de poros como se describe más abajo. Los materiales mesoporosos ordenados preferidos son materiales inorgánicos, porosos, no estratificados, que en sus formas calcinadas muestran un patrón de difracción de rayos X con al menos un pico a un espaciado  $d$  mayor que alrededor de 18 unidades de ángstrom (Å). También tienen una capacidad de adsorción de benceno mayor que 15 gramos de benceno por 100 gramos del material a 50 torr y 25°C. Los materiales mesoporosos ordenados preferidos que se pueden usar en la presente invención son aquellos materiales mesoporosos ordenados que se pueden sintetizar usando compuestos anfífilicos como agentes directores. Los ejemplos de tales materiales se describen en la patente USP 5.250.282. Los ejemplos de compuestos anfífilicos también se proporcionan en Winsor, Chemical Reviews, 68(1), 1968. Otros materiales mesoporosos ordenados adecuados de este tipo también se describen en "Review of Ordered Mesoporous Materials", U. Ciesla y F. Schuth, Microporous and Mesoporous Materials, 27, (1999), 131-49. Tales materiales incluyen, pero no se limitan a, materiales denominados como SBA (Santa Bárbara) tales como SBA-2, SBA-15 y SBA-16, materiales denominados como FSM (Mecanismo de Lámina de Plegamiento) tales como FSM-16 y KSW-2, materiales denominados como MSU (Michigan State) tales como MSU-S y MSU-X, materiales denominados como TMS o Tamices de Metales de Transición, materiales denominados como FMMS o monocapas funcionalizadas sobre soportes mesoporosos, y materiales denominados como APM o Mesoestructura Preparada en Ácido. En una forma preferida, el material de soporte se caracteriza por una microestructura de panal de abejas hexagonal sustancialmente uniforme con poros uniformes que tienen un diámetro de celda mayor que 2 nm y típicamente en el intervalo de 2 a 50 nm, preferiblemente 3 a 30 nm, y lo más preferible de 3 a 20 nm. Los materiales mesoporosos ordenados particularmente preferidos son los materiales mesoporosos ordenados de silicatos o aluminosilicatos denominados como M41S, tales como MCM-41, MCM-48 y MCM-50. Se pueden usar mezclas de estos materiales. Estos materiales mesoporosos ordenados se describen con detalle en la patente US 5.102.643. Una subclase

particularmente adecuada de esta familia de materiales para uso en la presente invención son las sílices mesoporosas denominadas como MCM-41 y MCM-48. El más prominente entre estos materiales es un material mesoporoso ordenado identificado como MCM-41, que se sintetiza habitualmente como un metalosilicato con sitios de ácidos de Brønsted incorporando un elemento trivalente coordinado tetraédricamente, tal como Al, Ga, B, o Fe, en de la red del silicato. Las formas preferidas de estos materiales son los aluminosilicatos, aunque también se pueden utilizar otros metalosilicatos. MCM-41 se caracteriza por una microestructura con una disposición uniforme y hexagonal de los poros con diámetros de al menos alrededor de 2 nm; tras la calcinación, muestra un patrón de difracción de rayos X con al menos un espaciamiento d mayor que alrededor de 18 Å, y un patrón de difracción electrónica hexagonal que se puede indexar con un valor  $d_{100}$  de más de alrededor de 18 Å, que corresponde al espaciamiento d del pico en el patrón de difracción de rayos X. Los tamices moleculares MCM-41 tienen generalmente una relación molar  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ , cuando está presente la alúmina, que es mayor que 100, preferiblemente mayor que 200, y lo más preferible mayor que 300. Este material se describe más abajo y con detalle en la Serie nº 07/625.245, ahora patente US 5.098.684 (Kresge et al) y patente US 5.102.643 de Kresge et al.

Los materiales mesoporosos ordenados pueden ser cristalinos, esto es, tienen suficiente orden para proporcionar un patrón de difracción tal como, por ejemplo, mediante difracción de rayos X, electrónica o de neutrones, tras la calcinación, con al menos un pico. Estos materiales mesoporosos se pueden caracterizar por su estructura, que incluye ventanas de grandes poros así como elevadas capacidades de sorción.

Los materiales mesoporosos ordenados, como se usan aquí, se pueden distinguir de otros sólidos inorgánicos porosos por la regularidad de sus grandes poros abiertos, cuyo tamaño de poros casi se asemeja más al de los materiales amorfos o paracristalinos, pero cuya disposición regular y uniformidad de tamaño (distribución de tamaño de poros en una única fase de, por ejemplo, +/- 25%, habitualmente +/- 15% o menos del tamaño promedio de los poros de esa fase) se asemejan más a los de los materiales de redes cristalinas tales como zeolitas. El término "hexagonal" pretende englobar no sólo materiales que muestran simetría hexagonal matemáticamente perfecta en los límites de la medida experimental, sino también aquellos con desviaciones observables significativas de ese estado ideal. Una definición de trabajo según se aplica a la microestructura del material de soporte mesoporoso ordenado sería que la mayoría de los canales en el material estarían rodeados por seis canales vecinos más próximos a aproximadamente la misma distancia. Los defectos e imperfecciones provocarían que un número significativo de canales violen este criterio en grados variables, dependiendo de la calidad de la preparación del material. Las muestras que presentan una desviación aleatoria tan alta como +/- 25% con respecto a la distancia repetida promedio entre canales adyacentes darán claramente todavía imágenes reconocibles de los materiales mesoporosos ordenados presentes.

Los materiales mesoporosos ordenados como se usan para la preparación del soporte catalítico tienen preferiblemente la siguiente composición:



en la que W es un elemento divalente, tal como un metal de transición divalente de la primera fila, por ejemplo manganeso, cobalto y hierro, y/o magnesio, preferiblemente cobalto; X es un elemento trivalente, tal como aluminio, boro, hierro y/o galio, preferiblemente aluminio; Y es un elemento tetravalente tal como silicio y/o germanio, preferiblemente silicio; Z es un elemento pentavalente, tal como fósforo; M es uno o más iones, tales como, por ejemplo, amonio, iones del Grupo IA, IIA y VIIB, habitualmente iones de hidrógeno, sodio y/o fluoruro; n es la carga de la composición, excluyendo M, expresada como óxidos; q es la valencia promedio molar ponderal de M; n/q es el número de moles o fracción en moles de M; a, b, c, y d son las fracciones en moles de W, X, Y y Z, respectivamente; h es un número de 1 a 2,5; y  $(a + b + c + d) = 1$ . Una realización preferida del material cristalino anterior es cuando  $(a + b + c)$  es mayor que d, y  $h = 2$ . Una realización adicional es cuando  $a$  y  $d = 0$ , y  $h = 2$ . En la forma según se sintetiza, el material mesoporoso tiene una composición, en una base anhidra, expresada empíricamente como sigue:



en la que R es el material orgánico total no incluido en M como un ion, y r es el coeficiente para R, es decir, el número de moles o fracción en moles de R. Los componentes M y R están asociados con el material como resultado de su presencia durante la síntesis del material, y se eliminan fácilmente o, en el caso de M, se sustituyen por métodos post-sintéticos descritos más particularmente aquí en lo sucesivo.

Hasta el grado deseado, los iones de M originales, por ejemplo amonio, sodio o cloruro, del material según se sintetiza se pueden sustituir según técnicas bien conocidas en la técnica, al menos en parte, mediante intercambio iónico por otros iones. Los iones sustituyentes preferidos incluyen iones metálicos, iones de hidrógeno, iones precursores de hidrógeno, por ejemplo amonio, y sus mezclas. Otros iones incluyen metales de tierras raras y metales de los Grupos IA (por ejemplo, K), IIA (por ejemplo, Ca), VIIA (por ejemplo, Mn), VIIIA (por ejemplo, Ni), IB (por ejemplo, Cu), IIB (por ejemplo, Zn), IIIB (por ejemplo, In), IVB (por ejemplo, Sn), y VIIB (por ejemplo, F) de la Tabla Periódica de los Elementos (Sargent-Welch Co. nº de catálogo S-18806, 1979), y sus mezclas.

Los materiales mesoporosos ordenados preferidos para uso en el procedimiento de la presente invención son sílices

mesoporosas ordenadas. Las sílices mesoporosas ordenadas más preferidas son aquellas denominadas M41 S, siendo la más preferida MCM-41.

5 Los ejemplos de materiales mesoporosos que se pueden usar en el procedimiento de la presente invención son las sílices mesoporosas como se describen en y se preparan según la patente US 5.951.962. En esa realización, la sílice mesoporosa se prepara convirtiendo un precursor de sílice en un medio de reacción que contiene agua y dispersión de polímero. La dispersión de polímero preferida es un polímero catiónico.

También se pueden usar sólidos de alúmina mesoporosos de superficie específica elevada a la hora de preparar los soportes catalíticos para uso en los procedimientos de la presente invención; tales sólidos de alúmina mesoporosos de superficie específica elevada se pueden preparar según los métodos descritos en la patente US 6.238.701.

10 El soporte también puede consistir en materiales amorfos convencionales y/o materiales macroporosos cristalinos. Los materiales que son tanto macroporosos como mesoporosos, tales como aquellos descritos en las patentes U.S. 5.936.126, 6.248.924 y 6.284.917, también se pueden emplear como soporte catalítico adecuado. Estos materiales se pueden usar como soportes por sí mismos o en combinación entre sí o con los materiales mesoporosos y/o mesoporosos ordenados descritos previamente a la hora de preparar catalizadores útiles en el presente procedimiento.

15 Los materiales amorfos convencionales y/o los macroporosos cristalinos adecuados para uso como soportes por sí mismos o como materiales de matriz o aglutinantes tienen un diámetro medio de poros de al menos alrededor de 50 nm, preferiblemente al menos alrededor de 100 nm, en particular al menos alrededor de 500 nm. Preferiblemente, estos materiales macroporosos tienen una superficie específica de BET que es como máximo alrededor de 30 m<sup>2</sup>/g, preferiblemente como máximo alrededor de 15 m<sup>2</sup>/g, más preferiblemente como máximo alrededor de 10 m<sup>2</sup>/g, en particular como máximo alrededor de 5 m<sup>2</sup>/g, y más preferiblemente como máximo alrededor de 3 m<sup>2</sup>/g. El diámetro medio de poros de estos materiales macroporosos es preferiblemente de alrededor de 100 nm a alrededor de 20000 nm, y más preferiblemente de alrededor de 500 nm a alrededor de 5000 nm, y lo más preferible 500 nm a 1000 nm. La superficie específica de estos materiales macroporosos es preferiblemente de alrededor de 0,2 a alrededor de 15 m<sup>2</sup>/g, más preferiblemente de alrededor de 0,5 a alrededor de 10 m<sup>2</sup>/g, en particular de alrededor de 0,5 a alrededor de 5 m<sup>2</sup>/g y más preferiblemente de alrededor de 0,5 a alrededor de 3 m<sup>2</sup>/g. Tal material macroporoso se puede usar en mezcla con el material de soporte mesoporoso.

20 La superficie específica de los materiales amorfos convencionales y/o de los materiales macroporosos cristalinos y de materiales de porosidad mixta se puede determinar mediante el método de BET usando adsorción de N<sub>2</sub>, en particular según DIN 66131. El diámetro medio de poros y la distribución de tamaños se pueden determinar mediante porosimetría de N<sub>2</sub>. Las isothermas de adsorción de BJH se miden usando el método D-4222 de ASTM, "Método de ensayo estándar para la determinación de isothermas de adsorción y de sorción de nitrógeno de catalizadores mediante medidas volumétricas estáticas".

25 Los materiales amorfos convencionales y/o materiales macroporosos cristalinos y los materiales de porosidad mixta que se pueden usar como tales como soportes son, por ejemplo, carbón activado que contiene macroporos, carburo de silicio, óxido de aluminio, dióxido de silicio, dióxido de titanio, dióxido de circonio, óxido de magnesio, óxido de cinc, o mezclas de dos o más de los mismos, dándose preferencia al uso de óxido de aluminio (alúmina), dióxido de silicio (sílice), y mezclas de los mismos, preferiblemente sílice, que contienen macroporos.

30 Cuando se usa un material mesoporoso y/o mesoporoso ordenado en combinación con material macroporoso y/o material de matriz de porosidad mixta, el catalizador acabado puede ser una composición que comprende una matriz de soporte de 90 a 10% en peso de material mesoporoso y 10 a 90% en peso de material macroporoso, preferiblemente 80 a 20% en peso de material mesoporoso y 20 a 80% en peso de material macroporoso, más preferiblemente 80 a 40% en peso de mesoporoso y 20 a 60% en peso de material macroporoso. Una composición particularmente preferida comprende una matriz de soporte de 70 a 60%, idealmente 65% en peso de material mesoporoso, y 30 a 40%, idealmente 35% en peso de material macroporoso.

35 En el presente procedimiento, el catalizador final puede consistir únicamente en uno o más metales reducidos depositados sobre las superficies de uno o más de los materiales de soporte previamente descritos. Se prefiere que el catalizador usado en el presente procedimiento comprenda uno o más metales reducidos depositados sobre uno o más materiales de soporte mesoporosos y/o mesoporosos ordenados. El catalizador puede estar libre de aglutinante inorgánico añadido, pero también está englobado el uso del catalizador en la forma unida. Los soportes con o sin metal reducido depositado sobre ellos se pueden conformar en una amplia variedad de tamaños de partículas. Generalmente, las partículas pueden estar en forma de un polvo, un gránulo, o un producto moldeado, tal como un extrusado que tiene un tamaño de partículas suficiente para pasar a través de un tamiz de malla 2 (Tyler) y para ser retenido en un tamiz de malla 400 (Tyler). En los casos en los que el catalizador se moldea, tal como mediante extrusión, se puede extruir antes de secarlo, o se puede secar parcialmente y después extruirlo. En estas realizaciones, se pueden usar diversos auxiliares de la extrusión o de la conformación en el procedimiento de extrusión o conformación, junto con uno o más disolventes, técnicas todas las cuales son bien conocidas en la técnica.

- El material de soporte con o sin uno o más metales catalíticos depositados en él se pueden formar en materiales compuestos con materiales aglutinantes o de matriz inorgánicos que son resistentes a las temperaturas y a otras condiciones empleadas en los presentes procedimientos. Tales materiales aglutinantes o de matriz también pueden ayudar a la formación y fabricación del catalizador final. Tales materiales aglutinantes o de matriz incluyen materiales activos e inactivos y zeolitas sintéticas o de origen natural, así como materiales inorgánicos tales como arcillas y/u óxidos tales como alúmina, sílice, o sílice-alúmina. Estos últimos pueden ser de origen natural o pueden estar en forma de precipitados gelatinosos o en forma de geles, que incluyen mezclas de sílice y óxidos metálicos. El uso de un material junto con la zeolita, es decir, combinado con ella o presente durante su síntesis, que en sí es catalíticamente activo, puede cambiar la conversión y/o la selectividad del catalizador. Estos materiales se pueden incorporar en arcillas de origen natural, por ejemplo bentonita y caolín, para mejorar la resistencia a la trituración del catalizador en condiciones de funcionamiento comerciales, y funcionan como aglutinantes o matrices para el catalizador. El soporte que contiene uno o más metales catalíticos se puede formar en una composición que comprende el material de matriz macroporoso en cantidades de 99:01 a 05:95 en peso, preferiblemente de 99:01 a 10:90, más preferiblemente de 99:01 a 20:80, y lo más preferible de 99:01 a 50:50, de soporte catalítico a material de matriz. Preferiblemente, si se usa, el material de matriz adicional se mantiene en un mínimo típicamente menor que 50% en peso del peso combinado de soporte catalítico y material de matriz, idealmente menor que 40% en peso, preferiblemente menor que 30% en peso, más preferiblemente menor que 20% en peso, más preferiblemente menor que 15% en peso, lo más preferible menor que 10% en peso, y en una realización muy preferida, menor que 5% en peso. La formación de la composición se puede lograr por medios convencionales, que incluye moler juntos los materiales seguido de la extrusión de la peletización en las partículas catalíticas acabadas deseadas. Idealmente, el material aglutinante o de matriz adicional se selecciona a partir del material amorfo convencional y/o macroporoso cristalino previamente descrito, o es un material de porosidad mixta, es decir, tanto macroporoso como mesoporoso.
- El catalizador incluye un metal reducido como el componente catalítico. El componente catalítico se proporciona mediante un metal o combinación de metales que comprende níquel. El níquel puede estar en combinación con un componente catalítico adicional seleccionado del grupo que consiste en cobre, plata, oro, y sus mezclas, preferiblemente cobre, y puede contener además un metal adicional seleccionado del grupo que consiste en berilio, magnesio, calcio, estroncio, bario, y sus mezclas, preferiblemente magnesio, calcio, y sus mezclas, más preferiblemente magnesio. Los metales catalíticos preferidos incluyen níquel; níquel y cobalto; níquel y cobre; níquel, cobre y magnesio; níquel, cobalto y magnesio; más preferiblemente níquel.
- El catalizador comprende generalmente de alrededor de 2,5 a 80% en peso, preferiblemente alrededor de 10 a 65% en peso de metal reducido sobre el material soporte, basado en el peso total del catalizador reducido. En el caso de níquel, se prefiere que la cantidad de metal reducido sea al menos 10%, preferiblemente al menos alrededor de 12%, más preferiblemente al menos alrededor de 14%, basado en el peso total del catalizador reducido.
- Los materiales de soporte mesoporosos, y especialmente MCM-41, son preferidos principalmente debido a sus superficies específicas muy elevadas que permiten una carga metálica relativamente mayor a la vez que mantienen dispersiones elevadas de metal. El componente de metal catalítico se puede intercambiar sobre el material de soporte, se puede impregnar en él, o se puede mezclar físicamente con él, pero se prefiere el intercambio o la impregnación.
- En el caso de catalizadores que tienen una pluralidad de metales activos aplicados al soporte, las sales metálicas o disoluciones de sales metálicas se pueden aplicar simultáneamente o en sucesión.
- Cuando el material mesoporoso ordenado se usa en combinación con un material de matriz macroporoso y/o de porosidad mixta, se prefiere que el componente metálico se aplique al material mesoporoso ordenado después de que éste se combine con el material de matriz.
- El catalizador se fabrica usando un procedimiento en el que se proporciona un soporte con uno o más sitios metálicos catalíticamente activos a través del uso de una secuencia específica de etapas del procedimiento. En la primera etapa, el soporte se proporciona con uno o más complejos orgánicos de uno o más metales, y en una segunda etapa el complejo orgánico se descompone completa o parcialmente.
- En una realización, un compuesto, o sal, de uno o más metales catalíticos se combina con uno o más compuestos orgánicos para formar una mezcla que entonces se pone en contacto con un soporte para depositar el complejo orgánico. En esta realización, el complejo se puede formar en la formación de la mezcla, o se puede formar después del contacto con el soporte y tras la eliminación de cualquier disolvente o disolventes usados durante la formación de la mezcla. En otra realización, el soporte se pone en contacto en primer lugar con un compuesto, o sal, de uno o más metales catalíticos, seguido del tratamiento con uno o más compuestos orgánicos para formar el complejo orgánico sobre el soporte. En una realización alternativa, el soporte se pone en contacto en primer lugar con uno o más compuestos orgánicos, seguido del tratamiento con uno o más compuestos, sal, o sus mezclas, de uno o más metales catalíticos para formar el complejo sobre el soporte. En una realización adicional, uno o más compuestos orgánicos y uno o más compuestos, y/o sales, de uno o más metales catalíticos se pone en contacto simultáneamente con el soporte para formar el complejo orgánico. En aún una realización adicional, un complejo orgánico adecuado del metal deseado se puede sintetizar y aplicar al soporte vía disolución del complejo en un

disolvente adecuado para el complejo. En todos los casos, sin embargo, el soporte se pone en contacto con un complejo orgánico de uno o más metales catalíticos, independientemente de la secuencia usada para poner el compuesto orgánico y la sal del metal catalítico en contacto entre sí, y el complejo resultante en contacto con el soporte.

- 5 Las sales de metales catalíticos adecuadas para preparar las disoluciones de sales metálicas son, por ejemplo, nitratos, nitrosil nitratos, haluros, carbonatos, carboxilatos, acetilacetatos, cloro complejos, nitrito complejos, o complejos de amina de los metales correspondientes, dándose preferencia a los nitratos y nitrosil nitratos, y más preferiblemente a los nitratos.

10 Se pueden usar cualesquiera compuestos orgánicos que sean capaces de formar complejos orgánicos con la una o más sales o compuesto de los metales. Típicamente, éstos serán compuestos orgánicos que son capaces de formar complejos que son estables en las condiciones que se usan normalmente para depositar metales catalíticos. De forma ideal, los compuestos orgánicos se seleccionan para proporcionar complejos orgánicos metálicos que son estables en las condiciones usadas normalmente para secar soportes catalíticos tras la impregnación con uno o más de los metales catalíticos. Los compuestos orgánicos adecuados son bien conocidos en la técnica de la química de metales de transición, e incluyen compuestos orgánicos tales como agentes quelantes orgánicos, ligandos monodentados, bidentados y polidentados orgánicos usados habitualmente en la preparación de complejos de coordinación de metales de transición. En un número de tales complejos puede estar presente en el complejo uno o más ligandos que están enlazados covalentemente a moléculas y/o iones. El compuesto orgánico también puede ser uno o más de los compuestos orgánicos usados en la fabricación del soporte, o presentes durante su síntesis. La sal del metal catalítico, el compuesto orgánico, el complejo orgánico de compuesto orgánico y sal de metal catalítico, en cualquier secuencia o simultáneamente en el caso del compuesto orgánico y la sal de metal catalítico separados, se pueden intercambiar sobre el soporte mediante impregnación o mezcla física. Esto se puede lograr macerando el soporte en una disolución apropiada, o mediante inmersión, pulverización, o cualquier otra técnica adecuada.

25 Los compuestos orgánicos particularmente adecuados son compuestos que contienen uno o más grupos amino tales como aminas o aminoácidos, y muy preferiblemente, los compuestos orgánicos contienen grupos tanto amino como alcohol.

Los compuestos que contienen uno o más grupos amino pueden ser aminas alifáticas, aminas cicloalifáticas, aralquil aminas y alquilaminas. Éstas pueden ser aminas primarias, secundarias y terciarias. También pueden ser sales de amonio cuaternario con un contraión. Se prefiere que el compuesto que contiene nitrógeno sea una o más aminas primarias, secundarias o terciarias, preferiblemente una o más aminas alifáticas, y lo más preferible una o más aminas que tengan uno o más grupos hidroxilo, tales como, por ejemplo, hidroxialquilaminas. Al menos una de las aminas usadas en una amina alifática, y se prefiere que esa amina alifática contenga uno o más grupos hidroxilo.

El compuesto que contiene nitrógeno usado según la presente invención tiene la siguiente fórmula general:



35 en la que  $R^1$ ,  $R^2$  y  $R^3$  son independientemente uno o más de los siguientes grupos: alquilo de  $C_1$ - $C_{50}$ , cicloalquilo de  $C_3$ - $C_{50}$ , restos aromáticos, restos aromáticos sustituidos con alquilo, tales como restos aromáticos sustituidos con alquilo de  $C_1$ - $C_{50}$ , restos alifáticos sustituidos con aromáticos tales como restos de alquileo de  $C_1$ - $C_{50}$  sustituidos con uno o más grupos aromáticos, hidroxialquilo de  $C_1$ - $C_{50}$ , alquilo de  $C_1$ - $C_{50}$  sustituido con amino y/o con hidroxilo, alcoxialquilo tal como alcoxialquilo de  $C_2$ - $C_{50}$ , dialquilaminoalquilo tal como dialquilaminoalquilo de  $C_3$ - $C_{50}$ , alquilaminoalquilo tal como alquilaminoalquilo de  $C_2$ - $C_{50}$ , compuestos heterocíclicos, heterocíclicos aromáticos, heterocíclicos sustituidos con alquilo y heterocíclicos aromáticos sustituidos con alquilo, tales como compuestos heterocíclicos y heterocíclicos aromáticos sustituidos con alquilo de  $C_1$ - $C_{50}$ , y restos alifáticos sustituidos con heterociclos tales como restos de alquileo de  $C_1$ - $C_{50}$ , sustituidos con uno o más grupos aromáticos. Además,  $R^1$  y  $R^2$  pueden ser independientemente hidrógeno. En otra realización,  $R^1$  y  $R^2$  pueden formar, con el átomo de nitrógeno, un heterociclo que contiene nitrógeno, heterociclo aromático, heterociclo sustituido con alquilo o heterociclo aromático sustituido con alquilo.

Los ejemplos de grupos alquilo incluyen: metilo, etilo, n-propilo, isopropilo, n-butilo, isobutilo, sec-butilo, terc-butilo, n-pentilo, isopentilo, sec-pentilo, neopentilo, 1,2-dimetilpropilo, n-hexilo, isohexilo, sec-hexilo, n-heptilo, isoheptilo, n-octilo, isooctilo, 2-etilhexilo, n-decilo, 2-n-propil-n-heptilo, n-tridecilo, 2-n-butil-n-nonilo y 3-n-butil-n-nonilo, particularmente de forma preferible etilo, isopropilo, 2-etilhexilo, n-decilo, 2-n-propil-n-heptilo, n-tridecilo, 2-n-butil-n-nonilo y 3-n-butil-n-nonilo, y alquilo de  $C_{40}$ - $C_{200}$ , tal como polibutilo, poliisobutilo, polipropilo, poliisopropilo y polietilo. Las aminas alifáticas más preferidas son aminas alifáticas que tienen uno o más grupos alquilo que tienen 1 a 20 átomos de carbono, y más preferiblemente 2 a 14 átomos de carbono.

Los ejemplos de grupos cicloalquilo incluyen cicloalquilo de  $C_3$ - $C_{12}$ , preferiblemente cicloalquilo de  $C_3$ - $C_8$  tal como ciclopropilo, ciclobutilo, ciclopentilo, ciclohexilo, cicloheptilo y ciclooctilo.

Los ejemplos de grupos aromáticos incluyen: fenilo, 1-naftilo, 2-naftilo, 1-antrilo, 2-antrilo y 9-antrilo, 1-fenantrilo, 2-fenantrilo, 3-fenantrilo, 4-fenantrilo y 9-fenantrilo.

- Los ejemplos de grupos aromáticos sustituidos con alquilo incluyen grupos aromáticos con alquilo de C<sub>7</sub>-C<sub>50</sub>, preferiblemente alquilfenilo de C<sub>7</sub>-C<sub>40</sub> tal como 2-nonilfenilo, 3-nonilfenilo, 4-nonilfenilo, 2-decilfenilo, 3-decilfenilo, 4-decilfenilo, 2,3-dinonilfenilo, 2,4-dinonilfenilo, 2,5-dinonilfenilo, 3,4-dinonilfenilo, 3,5-dinonilfenilo, 2,3-didecilfenilo, 2,4-didecilfenilo, 2,5-didecilfenilo, 3,4-didecilfenilo y 3,5-didecilfenilo, más preferiblemente alquilfenilo de C<sub>7</sub>-C<sub>12</sub> tal como 2-metilfenilo, 3-metilfenilo, 4-metilfenilo, 2,4-dimetilfenilo, 2,5-dimetilfenilo, 2,6-dimetilfenilo, 3,4-dimetilfenilo, 3,5-dimetilfenilo, 2,3,4-trimetilfenilo, 2,3,5-trimetilfenilo, 2,3,6-trimetilfenilo, 2,4,6-trimetilfenilo, 2-etilfenilo, 3-etilfenilo, 4-etilfenilo, 2-n-propilfenilo, 3-n-propilfenilo y 4-n-propilfenilo.
- Los ejemplos de restos alifáticos sustituidos con restos aromáticos incluyen restos de alquileo de C<sub>7</sub>-C<sub>50</sub> sustituidos con uno o más sustituyentes aromáticos, preferiblemente fenilalquilo de C<sub>7</sub>-C<sub>12</sub> tal como bencilo, 1-fenilo, 2-fenilo, 1-fenilpropilo, 2-fenilpropilo, 3-fenilpropilo, 1-fenilbutilo, 2-fenilbutilo, 3-fenilbutilo y 4-fenilbutilo, particularmente de forma preferible bencilo, 1-fenilo y 2-fenilo.
- Los ejemplos de grupos hidroxialquilo incluyen hidroxialquilo de C<sub>1</sub>-C<sub>50</sub> preferiblemente hidroxialquilo de C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub>, particularmente de forma preferible hidroxialquilo de C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>, tal como hidroximetilo, 1-hidroxietilo, 2-hidroxietilo, 1-hidroxi-n-propilo, 2-hidroxi-n-propilo, 3-hidroxi-n-propilo y 1-hidroxi-metil-etilo. Los compuestos nitrogenados que contienen un grupo hidroxialquilo particularmente preferidos incluyen las hidroxialquilaminas alifáticas mono-, di-, y trisustituidas tales como metanolamina, di-metanolamina, tri-metanolamina, etanolamina, dietanolamina, tri-etanolamina, butanolamina, di-butanolamina, tri-butanolamina, propanolamina, di-propanolamina, y tri-propanolamina.
- Los ejemplos de grupos amino- e hidroxialquilo incluyen alquilo de C<sub>1</sub>-C<sub>50</sub>, preferiblemente alquilo de C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub> sustituido con amino y/o con hidroxilo, particularmente de forma preferible alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub> sustituido con amino y/o con hidroxilo, tal como N-(hidroxietil)aminoetilo y N-(aminoetil)aminoetilo.
- Los ejemplos de grupos alcoxialquilo incluyen alcoxialquilo de C<sub>2</sub>-C<sub>50</sub>, preferiblemente alcoxialquilo de C<sub>2</sub>-C<sub>20</sub>, particularmente de forma preferible alcoxialquilo de C<sub>2</sub>-C<sub>8</sub> tal como metoximetilo, etoximetilo, n-propoximetilo, isopropoximetilo, n-butoximetilo, isobutoximetilo, sec-butoximetilo, terc-butoximetilo, 1-metoxietilo y 2-metoxietilo, particularmente de forma preferible alcoxialquilo de C<sub>2</sub>-C<sub>4</sub> tal como metoximetilo, etoximetilo, n-propoximetilo, isopropoximetilo, n-butoximetilo, isobutoximetilo, sec-butoximetilo, terc-butoximetilo, 1-metoxietilo y 2-metoxietilo.
- Los ejemplos de grupos dialquilamino incluyen dialquilaminoalquilo de C<sub>3</sub>-C<sub>50</sub>, preferiblemente dialquilaminoalquilo de C<sub>3</sub>-C<sub>20</sub>, particularmente de forma preferible dialquilaminoalquilo de C<sub>3</sub>-C<sub>10</sub> tal como dimetilaminometilo, dimetilaminoetilo, dietilaminoetilo, di-n-propilaminoetilo y diisopropilaminoetilo.
- Los ejemplos de grupos alquilaminoalquilo incluyen alquilaminoalquilo de C<sub>2</sub>-C<sub>50</sub>, preferiblemente alquilaminoalquilo de C<sub>2</sub>-C<sub>20</sub>, particularmente de forma preferible alquilaminoalquilo de C<sub>2</sub>-C<sub>8</sub> tal como metilaminometilo, metilaminoetilo, etilaminometilo, etilaminoetilo e iso-propilaminoetilo.
- Los ejemplos de heterociclos aromáticos incluyen 2-piridinilo, 3-piridinilo, 4-piridinilo, pirazinilo, 3-pirrolilo, 2-imidazolilo, 2-furanilo y 3-furanilo. Los ejemplos de heterociclos aromáticos sustituidos con alquilo incluyen mono-heteroarilalquilo de C<sub>4</sub>-C<sub>50</sub>, tal como 2-piridilmetilo, 2-furanil-metilo, 3-pirrolilmetilo y 2-imidazolilmetilo, y alquilheteroarilo de C<sub>4</sub>-C<sub>50</sub> tal como 2-metil-3-piridinilo, 4,5-dimetil-2-imidazolilo, 3-metil-2-furanilo y 5-metil-2-pirazinilo.
- Los ejemplos de grupos dialquilaminoalquilo incluyen dialquilaminoalquilo de C<sub>3</sub>-C<sub>50</sub>, preferiblemente dialquilaminoalquilo C<sub>3</sub>-C<sub>16</sub> tal como dimetilaminometilo, dimetilaminoetilo, dietilaminoetilo, di-n-propilaminoetilo y diisopropilaminoetilo.
- Los ejemplos de compuestos heterocíclicos, incluyen piridina, pirrol, imidazol, oxazol, tiazol, pirazol, 3-pirrolina, pirrolidina, pirimidina, y ejemplos sustituidos de estos compuestos heterocíclicos. Los ejemplos de compuestos organonitrilos incluyen acrilonitrilo, alquilnitrilos tales como, por ejemplo metilnitrilo, y etilnitrilo.
- Los aminoácidos adecuados incluyen aminoácidos naturales y sintéticos. Los aminoácidos naturales incluyen todos los isómeros de los siguientes: alanina, arginina, asparaginas, ácido aspártico, cisteína, cistina, 3,5-dibromotirosina, 3,5-diyodotirosina, ácido glutámico, glutamina, glicina, histidina, hidroxilisina, hidroxiprolina, isoleucina, leucina, lisina, metionina, fenilalanina, prolina, serina, treonina, tiroxina, triptófano, tirosina y valina; un aminoácido particularmente preferido es L-arginina.
- Los compuestos orgánicos preferidos para formar el complejo orgánico son compuestos orgánicos que contienen nitrógeno, más preferiblemente aminas, y más preferiblemente aminas que contienen uno o más grupos alcohol.
- El compuesto orgánico se puede introducir en la fabricación o síntesis del soporte. El compuesto orgánico puede ser un molde orgánico como se usa en la síntesis del soporte cuando el soporte es un tamiz molecular. Tales moldes orgánicos son bien conocidos en la técnica, y son preferiblemente moldes orgánicos que contienen nitrógeno, especialmente moldes orgánicos que contienen nitrógeno que comprenden además una funcionalidad hidroxilo. El compuesto orgánico se puede introducir además de cualquier molde orgánico durante la fabricación o síntesis del soporte. En todos los aspectos cuando uno de ellos o todos los componentes de la preparación del compuesto

orgánico se incorporan en o dentro del soporte, o el propio complejo orgánico se incorpora en o dentro del soporte, el soporte se puede usar en un estado verde.

El compuesto orgánico se puede usar en cualquier nivel adecuado en relación con la cantidad de sal o compuesto del metal catalítico. El compuesto orgánico puede estar presente en exceso de aquel requerido para formar el complejo orgánico. De forma ideal, los compuestos se usan en una relación en moles apropiada para convertir toda la sal o compuesto del metal catalítico en uno o más complejos orgánicos. Esta puede ser una relación molar de 1:1 o mayor, dependiendo de la capacidad del metal para complejarse con el compuesto orgánico, de la capacidad del compuesto orgánico para complejarse con el metal, y de la presencia de otros ligandos complejantes tales como ligandos monodentados. Sin embargo, es posible usar niveles de compuesto orgánico que son insuficientes para complejarse con todo el metal catalítico; en estas circunstancias, no todo el metal se convierte en complejo orgánico, y el catalizador resultante puede contener sitios de metal catalítico que se han obtenido a partir de intermedios metálicos complejados y no complejados. De forma ideal, la relación en moles de compuesto orgánico a metal catalítico está dentro del intervalo de relación molar de 0,1:1 a 40:1, preferiblemente 0,1:1 a 30:1, más preferiblemente 0,2:1 a 25:1, incluso más preferiblemente 0,5:1 a 10:1, lo más preferible 0,5:1 a 5:1. El compuesto orgánico en exceso puede estar presente cuando el compuesto orgánico se incorpora en o dentro del soporte durante la fabricación o síntesis del soporte.

Cuando el complejo se forma en una mezcla antes del contacto con el soporte, la mezcla se forma habitual y preferiblemente en combinación con un disolvente, que puede ser agua o un disolvente orgánico, o una mezcla de agua y disolvente. La cantidad de disolvente usada puede variar dentro de intervalos amplios, pero es típicamente suficiente para asegurarse de que la mezcla estará eficazmente en contacto con el soporte para humedecer el soporte y, cuando el soporte es poroso, para permitir la penetración de la mezcla en el soporte poroso. Típicamente, la sal o compuesto de uno de los metales catalíticos y el compuesto o compuestos orgánicos se usan en cantidades que dependen de su forma para permitir que se logren en la mezcla las relaciones en moles requeridas indicadas anteriormente. El resto de la mezcla comprende uno o más disolventes, que pueden estar presentes en una cantidad de 1 a 99% en peso del peso de la mezcla total, preferiblemente 5 a 90% en peso del peso de la mezcla total, más preferiblemente 5 a 80% en peso del peso de la mezcla total, incluso más preferiblemente 10 a 70% en peso del peso de la mezcla total, y lo más preferible 10 a 65% en peso del peso de la mezcla total. También se pueden usar disolventes adicionales a fin de facilitar la aplicación de uno o más de los componentes requeridos para fabricar el catalizador.

Tras la formación del complejo orgánico en el soporte, el soporte se puede secar, y preferiblemente se seca, para eliminar la mayoría del disolvente y/o agua presente durante la formación del complejo. El secado se puede lograr en condiciones ambientales, tales como temperatura ambiente, o esto se puede lograr a temperaturas elevadas, preferiblemente el secado es a una temperatura de 100 a 150°C. Preferiblemente, se produce poca o ninguna descomposición del complejo orgánico durante la fase de secado, y el secado da simplemente como resultado la eliminación de materiales volátiles no complejados. Si se desea, los soportes cargados con el metal se pueden calcinar a una temperatura desde 200 hasta 600°C, preferiblemente de 350 a 450°C.

Una vez que se ha preparado el soporte que contiene uno o más complejos orgánicos, el soporte se trata para descomponer total o parcialmente el complejo orgánico en el soporte. Aunque no se desea estar atados por ninguna teoría, se cree que esta descomposición total o parcial da como resultado la formación in situ de uno o más precursores para los sitios del metal catalíticamente activo. Se cree que es, en parte, la formación de estos precursores y su conversión subsiguiente la que asegura que en estos aspectos el catalizador final presente un grado elevado de actividad catalítica y tenga niveles elevados de dispersión metálica en el catalizador. Un parámetro importante en la actividad de metales catalíticos es la forma del metal en el soporte, y el nivel de dispersión del metal en el soporte. El procedimiento de la presente invención produce catalizadores que comprenden sitios de metal catalíticamente activo que son relativamente pequeños y muy dispersos. Además, el nivel de dispersión es relativamente estable.

“Descomposiciones parciales” significa que la descomposición química del complejo orgánico varía; esto puede ser debido a un cambio en la estructura del complejo orgánico, o puede ser debido a la destrucción química de parte de o de un componente del complejo. Cuando la destrucción es parcial, el método de destrucción se selecciona para asegurarse de que la eliminación de la especie química no metálica asociada con el complejo es incompleta. Cuando la destrucción es completa, el único elemento significativo del complejo que queda sería el uno o más metales catalíticos como óxidos cuando la destrucción se lleva a cabo en condiciones oxidantes, o como el metal reducido cuando la destrucción se lleva a cabo en presencia de hidrógeno. También puede haber residuos, tales como residuos de carbono, formados a partir de la descomposición del compuesto orgánico. La descomposición parcial es debida a variaciones en la estructura y/o composición que normalmente no se producen en las condiciones de secado usadas típicamente en los métodos de preparación de catalizadores. Los cambios de estructura y/o composición en las condiciones de la segunda etapa se pueden detectar y monitorizar usando diversas técnicas analíticas que son bien conocidas en la técnica, tales como espectroscopía infrarroja, espectroscopía de masas, análisis termogravimétrico, cromatografía de gases o de líquidos, y espectroscopía.

Se puede usar una variedad de métodos para inducir la destrucción parcial o completa del complejo orgánico. Éstos incluyen métodos químicos tales como hidrólisis o descomposición inducida químicamente, tal como mediante el

tratamiento con ácido o base u ozono, o materiales activos químicos similares. Otros métodos para inducir la descomposición completa o parcial incluyen métodos térmicos tales como pirólisis y/o calcinación, los cuales son los métodos preferidos, dándose preferencia particular a la calcinación. Un método adicional es el tratamiento con vapor. En una realización, la pirólisis se puede llevar a cabo en presencia de hidrógeno; en ese caso, se puede omitir cualquier tratamiento subsiguiente con hidrógeno.

Cuando se usa la calcinación o pirólisis como el método para la descomposición completa o parcial del complejo orgánico, las condiciones exactas usadas dependerán de la naturaleza del complejo, y especialmente de su estabilidad térmica y perfil de descomposición a temperatura elevada. Usando métodos termogravimétricos o espectroscopía de masas ligada a la descomposición térmica controlada del complejo orgánico, es posible determinar a qué temperatura, ya sea en las condiciones de calcinación o en las condiciones de pirólisis, se produce esa descomposición inicial y descomposición total del complejo orgánico. Esto indica el intervalo de temperatura al que se debería comenzar esta etapa de descomposición parcial, o la temperatura mínima que se debería de seleccionar si se requiere la descomposición completa. Como alternativa, Cuando se analiza mediante espectroscopía de transmisión infrarroja, se puede determinar en qué punto en el tratamiento se elimina o se forma un cierto grupo funcional en el complejo orgánico; la temperatura a la que esto ocurre, si está por debajo de la temperatura de descomposición total, se puede seleccionar como la temperatura para la descomposición parcial, o, si está por encima de la temperatura de descomposición total, se puede seleccionar como la temperatura para la descomposición completa. En el caso en el que se usen aminas como el compuesto orgánico, la temperatura por debajo de la cual se producen cantidades significativas de óxidos de nitrógeno se puede seleccionar como la temperatura para el tratamiento para inducir la descomposición parcial. Para otros compuestos orgánicos puede ser la temperatura a la que se elimina CO o CO<sub>2</sub> del complejo. En el caso de aminas, y especialmente aminas que contienen grupos hidroxilo, o aminoácidos como el compuesto orgánico, puede ser la formación de nuevas bandas de vibración que aparecen en los espectros de infrarrojos a 2100-2200 cm<sup>-1</sup> y provisionalmente asignables a especies complejas de nitrógeno con carbono, tales como nitrilos e isonitrilos, que están presentes en el complejo orgánico parcialmente descompuesto. Otro método que se puede usar es cuando el análisis de TGA muestra pérdida de peso total del complejo orgánico; las temperaturas por debajo de la pérdida de peso total se pueden seleccionar para la descomposición parcial, y las temperaturas a o por encima de la temperatura para la pérdida de peso total se puede seleccionar para la descomposición completa.

Cuando se usa la calcinación para descomponer parcial o completamente el complejo orgánico, las temperaturas de calcinación usadas están típicamente en el intervalo de 200 a 1000°C, preferiblemente de 250 a 600°C. La temperatura exacta usada dependerá de si se desea o no la descomposición completa o parcial del complejo orgánico, y dependerá de la naturaleza del complejo orgánico. Los factores que pueden afectar a la temperatura de descomposición del complejo metálico orgánico incluyen la naturaleza del metal y/o del compuesto orgánico en el complejo. Otro factor puede ser la naturaleza del contraión presente cuando el metal se introduce en forma de una sal. Preferiblemente, cuando se requiere la descomposición parcial, el soporte con el complejo orgánico depositado en él se calcina a una temperatura que es menor que la temperatura según se determina mediante TGA en aire, a la que se produce la pérdida de peso total del complejo orgánico. Preferiblemente, está entre 200°C y la temperatura a la que se produce la pérdida de peso total del complejo orgánico. Preferiblemente, cuando se requiere la descomposición completa, el soporte con el complejo orgánico depositado en él se calcina a una temperatura que está a o por encima de la temperatura, según se determina mediante TGA, a la que se produce la pérdida de peso total del complejo orgánico. Preferiblemente, está entre la temperatura a la que se produce la pérdida de peso total del complejo orgánico y 1000°C. En las condiciones de calcinación, el oxígeno está presente como un componente de un diluyente de otro modo inerte, o como una consecuencia de la calcinación llevada a cabo en aire. Cuando se usa la pirólisis, la pirólisis se puede llevar a cabo en una atmósfera inerte libre de oxígeno, o en una atmósfera de hidrógeno que puede estar y preferiblemente está libre de oxígeno. Cuando se usa la pirólisis, los complejos orgánicos se pueden descomponer a temperaturas mayores que las observadas en las condiciones de calcinación. Al igual que con la calcinación, la temperatura, en las condiciones de pirólisis, para la descomposición parcial o completa se puede determinar usando una variedad de métodos, de los cuales se prefiere el TGA. Preferiblemente, cuando se requiere la descomposición parcial en condiciones de pirólisis en una atmósfera inerte o en hidrógeno, el soporte con el complejo orgánico depositado en él se piroliza en una atmósfera inerte o en hidrógeno a una temperatura que es menor que la temperatura según se determina mediante TGA en una atmósfera inerte o en hidrógeno, a la que se produce la pérdida de peso total del complejo orgánico. Preferiblemente, está entre 200°C y la temperatura a la que se produce la pérdida de peso total del complejo orgánico en condiciones de pirólisis en una atmósfera inerte o en hidrógeno. Preferiblemente, cuando se requiere descomposición completa, los soportes con el complejo orgánico depositado en ellos se pirolizan a una temperatura que está a o por encima de la temperatura, según se determina mediante TGA, a la que se produce la pérdida de peso total del complejo orgánico en condiciones de pirólisis en una atmósfera inerte o en hidrógeno. Preferiblemente, está entre la temperatura, en condiciones de pirólisis en una atmósfera inerte o en hidrógeno, a la que se produce la pérdida de peso total del complejo orgánico y 1000°C. Preferiblemente, los soportes con el complejo orgánico depositado en ellos se pirolizan en nitrógeno o hidrógeno a una temperatura menor que 1000°C. El soporte que comprende complejo orgánico se puede calcinar o pirolizar a la temperatura de descomposición parcial durante un período de tiempo que es suficiente para asegurar de que se produce la descomposición parcial del complejo orgánico. Típicamente, este será un período de al menos 20 minutos, preferiblemente al menos 30, más preferiblemente al menos 45 minutos, y lo más preferible 1 hora o más. Típicamente, el período de tiempo es 48 horas o menos, preferiblemente 24 horas o menos,

y lo más preferible 12 horas o menos. Cuando se requiere la descomposición completa, el soporte que comprende complejo orgánico se puede calcinar o pirolizar a la temperatura de descomposición completa durante un período de tiempo que es suficiente para asegurar la descomposición completa del complejo orgánico.

5 Si se aplica una pluralidad de metales activos al soporte y la aplicación se lleva a cabo sucesivamente, el soporte se puede secar a una temperatura de 100 a 150°C, y, si se desea, se puede calcinar a una temperatura de 200 a 600°C después de cada aplicación o impregnación.

Después de la descomposición parcial o completa del complejo, el complejo parcialmente descompuesto o completamente descompuesto se convierte en un metal catalíticamente activo, es decir, el metal se convierte en la forma reducida. Preferiblemente, la activación se logra vía tratamiento del complejo parcial o completamente descompuesto en condiciones para reducir el complejo parcial o completamente descompuesto en presencia de una fuente reductora. En realizaciones preferidas, la fuente reductora es una fuente de hidrógeno y/o monóxido de carbono. La conversión se puede lograr mediante introducción del soporte que contiene uno o más complejos orgánicos completa o parcialmente descompuestos en un procedimiento diseñado para usar el catalizador final; en esta realización, la conversión se produce en las condiciones del procedimiento o las condiciones presentes en la unidad de regeneración o reciclado del catalizador asociada con el procedimiento. En una realización preferida, este tratamiento se lleva a cabo usando condiciones y métodos usados normalmente para la activación de catalizadores. Estas condiciones y métodos se seleccionan para asegurarse de que el precursor catalítico del complejo completa o parcialmente descompuesto se convierte en metal catalíticamente activo. En una realización, el tratamiento con un agente reductor, por ejemplo una fuente de hidrógeno y/o CO, se lleva a cabo poniendo en contacto el soporte que comprende el complejo parcialmente descompuesto con una corriente gaseosa que comprende un agente reductor, por ejemplo una fuente de hidrógeno y/o CO, a una temperatura de 30 a 600°C, preferiblemente de 100 a 550°C, incluso más preferiblemente de 200 a 500°C, y lo más preferible de 200 a 450°C. Cuando la corriente del agente reductor comprende hidrógeno libre, preferiblemente consiste en de 50 a 100% en volumen de H<sub>2</sub>, y de 0 a 50% en volumen de N<sub>2</sub>. El tratamiento se puede llevar a cabo bajo un flujo constante de agente reductor, por ejemplo una fuente de hidrógeno y/o CO, a presión atmosférica o en condiciones estáticas a presiones elevadas de hasta 100 bares, preferiblemente 1 a 90 bares, más preferiblemente 1 a 20 bares. La activación se puede llevar a cabo durante un período de hasta 48 horas, preferiblemente no más de 36 horas, más preferiblemente menos de 24 horas, y lo más preferible de 30 minutos a 12 horas. En el caso en el que el soporte comprenda un complejo parcialmente descompuesto, se expone a un agente reductor, por ejemplo una fuente de hidrógeno y/o CO, a presión atmosférica, y la temperatura se eleva a una tasa de 2°C min<sup>-1</sup> hasta la temperatura de tratamiento, a la que el tratamiento con el agente reductor se continúa durante 1 a 10 horas, preferiblemente 2 a 8 horas, y lo más preferible 3 a 6 horas. La temperatura exacta y el tiempo se seleccionan para asegurarse de que, bajo el tratamiento con el agente reductor, se elimine cualquier complejo orgánico residual parcialmente descompuesto; por lo tanto, la temperatura del tratamiento con el agente reductor es generalmente mayor que la temperatura de descomposición del complejo orgánico, y especialmente del complejo orgánico parcialmente descompuesto. En el caso de níquel, por ejemplo, se prefiere que la temperatura de reducción sea suficientemente elevada para convertir el complejo orgánico o el complejo orgánico parcialmente descompuesto de óxido o sal de níquel en al menos alrededor de 10% de metal reducido, preferiblemente al menos alrededor de 12% de metal reducido, más preferiblemente al menos alrededor de 13% de metal reducido, basado en el peso total del catalizador reducido. Para el níquel, es deseable una reducción inicial a una temperatura de alrededor de 350 a 500°C, preferiblemente alrededor de 400°C durante al menos alrededor de 1 hora.

Las muestras catalíticas preparadas aquí, o aquellas obtenidas de fuentes comerciales, se pueden usar según se suministran, o se pueden someter a un procedimiento de activación para incrementar la cantidad de metal activo en el catalizador hasta el estado reducido o de metal de valencia cero. Estos procedimientos están bien establecidos y son conocidos por aquellos expertos en la técnica. En general, un incremento en la cantidad de metal en el estado reducido o metálico puede corresponder con mayor actividad catalítica. Los catalizadores comercialmente disponibles están típicamente reducidos/activados por el fabricante, y se pasivan antes del transporte, o se transportan en aceite. El usuario puede usar entonces el catalizador según lo recibe, o puede realizar una etapa de reactivación aparte. Dependiendo del metal catalítico usado y las propiedades de reducción de los catalizadores usados, puede tener lugar suficiente reducción del metal durante el uso del catalizador a la temperatura del procedimiento y presión de hidrógeno usados, de manera que es innecesario una etapa de reactivación aparte. Si el grado de activación del metal a las condiciones del procedimiento no es suficiente, el catalizador se puede reducir antes del uso. Si la reducción se ha de llevar a cabo externamente al reactor catalítico, se puede llevar a cabo la reducción seguido de la pasivación, para permitir la transferencia aerobia del catalizador. En los ejemplos presentados, se describirá el protocolo de activación, si lo hay, y el contenido de metal reducido en esas condiciones se dará como un porcentaje de la composición catalítica total.

Las medidas de quimisorción se usan habitualmente para estimar el tamaño de los catalizadores metálicos soportados y la superficie específica del metal. El método general para medir la superficie específica del metal mediante quimisorción se describe en J. Lemaitre et al., "Characterization of Heterogenous Catalysts", editado por Francis Delaney, Marcel Dekker, Nueva York (1984), p. 310-324. La superficie específica del metal total en el catalizador es preferiblemente de 0,01 a 100 m<sup>2</sup>/g, particularmente de forma preferible de 0,05 a 50 m<sup>2</sup>/g, y más preferiblemente de 0,05 a 25 m<sup>2</sup>/g del catalizador. A partir de las medidas de quimisorción, se puede estimar el % de dispersión (% de átomos metálicos que pueblan la superficie de las partículas metálicas), puesto que un agente de

titulación apropiadamente escogido usado en las medidas de quimisorción se adsorbe solamente sobre átomos metálicos que pueblan la superficie. En consecuencia, valores de dispersión más altos indican partículas más pequeñas, poblando más átomos metálicos la superficie. Para muchas reacciones, la actividad se correlaciona con la dispersión. El método preferido para determinar la dispersión metálica es usando hidrógeno como la molécula sonda de quimisorción, en condiciones estáticas de alto vacío según lo siguiente. La muestra se mantiene a una temperatura de 40°C, y se obtiene una isoterma de 8 puntos (con presiones entre 10,66 y 53,33 kPa (80 y 400 torr)) usando H<sub>2</sub> como la molécula sonda de quimisorción. La porción lineal de esta isoterma se extrapola a presión cero, para obtener la cantidad total de hidrógeno quimisorbido; esto es la dispersión combinada. La muestra se evacua entonces a 40°C para eliminar cualquier hidrógeno débilmente adsorbido, y la titulación se repite para determinar lo que se denomina como isoterma de adsorción débil. La porción lineal de esta isoterma de adsorción débil se extrapola a presión cero, para obtener la cantidad de hidrógeno débilmente quimisorbido. La resta de estos dos valores para la dispersión combinada y la dispersión débil produce la cantidad quimisorbida fuertemente retenida. De este modo, este método proporciona valores para la dispersión metálica total, la dispersión debida a hidrógeno débilmente quimisorbido y la dispersión debida a hidrógeno fuertemente quimisorbido. El valor para el hidrógeno fuertemente quimisorbido es una indicación exacta de la dispersión metálica. En muchas referencias de la técnica anterior, las cifras de la dispersión metálica proporcionadas se basan en la sonda quimisorbida total, y no están separadas en componentes fuertes y débiles. En el presente procedimiento, se prefiere que los catalizadores usados tengan valores de dispersión referidos al componente fuertemente quimisorbido en un exceso de 5%, más preferiblemente en un exceso de 10%, y lo más preferible en un exceso de 15%.

20 Cuando se hace referencia a partículas metálicas relativamente pequeñas como sitios de metal activo, se quiere decir partículas metálicas con un tamaño promedio de partículas de 25 nm o menos, preferiblemente 15 nm o menos, y lo más preferible 9 nm o menos.

En la evaluación de nuevos catalizadores para la síntesis de EETB, se debe prestar atención tanto a la actividad como a la selectividad. La actividad se indica mediante el grado de conversión del material de partida de DEG en un período de tiempo dado. La selectividad se obtiene comparando la producción del producto deseado con la del subproducto a una conversión dada de DEG. En el comportamiento de los catalizadores en la presente invención, se observó una ventaja de actividad distinta. La selectividad por el producto deseado fue mayor a una mayor conversión que el estado actual de los catalizadores de la técnica (es decir, menos formación de subproductos a mayores niveles de conversión). La selectividad y actividad son importantes en la operación comercial debido a que la conversión en la producción comercial puede estar limitada como consecuencia de la producción del subproducto de TBM, hasta niveles bajos de conversión de DEG. Para el presente catalizador, el nivel de conversión de DEG es mayor que el de los catalizadores previos con niveles elevados de producción de EETB a relaciones EETB/TBM elevadas.

En los ejemplos, excepto que se indique de otro modo, los datos presentados en las tablas se obtuvieron usando los valores de porcentaje en peso normalizados de todos los productos y de todos los agentes reaccionantes procedentes de la GC. La conversión se calculó mediante el siguiente método: la concentración de DEG según se carga menos la concentración de DEG en el punto de tiempo de interés; esta cantidad se divide entre la concentración de DEG según se carga, y se multiplica por 100 para dar un porcentaje de DEG convertido. Obsérvese que un mol de DEG reacciona con un mol de TBA para formar un mol de EETB, y la normalización en base a la conversión de DEG tiene en cuenta esto. En algunos de los ejemplos, el % de DEG convertido se da como negativo. Esto ocurre para catalizadores de baja actividad, y es un artefacto de la normalización de la muestra y volatilización de la TBA al tomar muestras a temperatura elevada. La GC da la concentración relativa de cada agente reaccionante y componente de producto en toda la muestra. Debido a que se evaporan pequeñas cantidades de TBA, se da a conocer que la cantidad relativa de DEG en la muestra es mayor. Cuando se compara con la concentración inicial al cargar el reactor, el DEG parece haber incrementado la concentración. Los valores de conversión se dan según se calculan, y aunque se dan como negativos, se deberían considerar efectivamente como conversión nula. Esta tendencia también ocurriría en cierto grado en los otros cálculos de conversión, y de este modo estos números probablemente representan una menor unión en la conversión, pero debería ocurrir en el mismo grado en todas las muestras, y se puede realizar una comparación significativa entre los experimentos. Las relaciones de porcentajes en peso para las relaciones EETB/TBM y EETB/Bis-SE se obtuvieron tomando simplemente la relación de los porcentajes en peso respectivos a partir de la traza de GC. Las relaciones molares se determinaron convirtiendo la relación de gramos/gramos en moles/moles dividiendo el porcentaje en peso de cada componente entre su peso molecular.

En algunos de los ejemplos, las muestras catalíticas se cargaron en el autoclave según se recibieron, y se usaron sin reactivación de hidrógeno. En esos casos, el contenido de Ni reducido en el catalizador se estimó mediante medida de TGA del contenido de metal reducido en el catalizador después de una reacción durante una hora en hidrógeno a 200°C. Se cree que esto es una aproximación bastante buena del grado de reducción que tiene lugar en el autoclave después de que se carga, se presuriza con hidrógeno y se lleva hasta la temperatura de reacción.

## EJEMPLOS

60 **Ejemplo 1: Preparación de 19,5% de Ni en MCM-41/alúmina unida con aditivo de TEA en la disolución**

15,0 g de soporte de extrusado de MCM-41 unido a alúmina (por el que MCM-41 es un material mesoporoso silíceo ordenado y la alúmina es la matriz) se impregnaron hasta el punto de humectación incipiente con una disolución preparada disolviendo 19,28 g de nitrato de níquel hexahidratado en 6,82 g de agua y 2,47 g de trietanolamina. La muestra se secó entonces en aire a 100°C durante cuatro horas. La muestra seca se calcinó en aire circulante elevando gradualmente la temperatura según el siguiente protocolo, para templar la reacción de oxidación vigorosa entre nitrato de níquel y el aminoalcohol: 2°C/minuto hasta 140°C y mantener durante 30 minutos, 1°C/minuto hasta 175°C y mantener durante 30 minutos. El catalizador se activó entonces mediante reducción a 400°C en hidrógeno circulante (200 cc/min. de H<sub>2</sub> y 50 cc/min. de N<sub>2</sub>) durante 1 hora a presión atmosférica según el siguiente protocolo: calentar en hidrógeno circulante a 2°C/min. desde la temperatura ambiente hasta 400°C y mantener a 400°C durante 1 hora. El catalizador así reducido se pasivó para permitir la transferencia aerobia hasta el autoclave para el ensayo. La pasivación se logró enfriando el catalizador reducido hasta temperatura ambiente en un flujo de hidrógeno. Cuando se enfrió, el hidrógeno se sustituyó por nitrógeno, y el catalizador se purgó en nitrógeno durante una hora y se expuso gradualmente a concentraciones crecientes de oxígeno en diluyente de nitrógeno. En primer lugar, se usó oxígeno al 0,02% en nitrógeno durante 30 minutos, seguido de oxígeno al 0,1% en nitrógeno durante 30 minutos, seguido de oxígeno al 0,3% en nitrógeno durante 30 minutos, seguido de oxígeno al 10% en nitrógeno durante 30 minutos, y finalmente seguido de oxígeno al 20% en nitrógeno durante 30 minutos.

### Ejemplo 2: Síntesis de EETB

Se emplearon 1,59 g de Ni (19,5%) en MCM-41 unido a alúmina, el material del Ejemplo 1, (machacado en un polvo) para sintetizar EETB.

Antes del uso, el catalizador se reactivó a 200°C/1 psi (6,9 kPa) de hidrógeno a 50 cc/min. durante 18 horas in situ, dando como resultado alrededor de 14% de níquel metálico reducido, basado en el todo catalizador reducido. Entonces se cargaron al reactor bajo nitrógeno a temperatura ambiente 108,0 g de terc-butil amina y 76,4 g de dietilenglicol, una relación en moles 2:1 de TBA:DEG. Los contenidos del reactor del autoclave se calentaron a 180°C y se agitaron a 1800 rpm durante 6 horas, tomando muestras de GC a intervalos horarios. La temperatura del reactor se mantuvo a 180°C. La presión de hidrógeno inicial a temperatura ambiente fue 100 psig (689 kPag), la presión total del reactor a 180°C fue 372 psig (2565 kPag).

A continuación se presentan los resultados:

Tiempo (h)	Productos (% en peso GC)				Conv de DEG (%)	EETB/TBM (peso)	EETB/TBM (molar)	EETB/ Bis SE (peso)	EETB/ Bis SE (molar)
	Bis-SE <sup>(2)</sup>	EETB	TBM <sup>(1)</sup>	DEG					
1	0,01	3,1	0,03	38,0	5,2	117,8	105	314,2	421,5
2	0,03	6,7	0,1	37,5	6,6	89,6	80	220,8	296,2
3	0,1	10,3	0,2	36,6	8,8	67,9	60	166,9	223,9
4	0,1	12,5	0,2	32,9	18,0	53,9	48	125,4	168,3
5	0,2	17,0	0,4	30,1	25,1	41,3	37	84,2	112,9
6	0,3	22,0	0,6	30,6	23,8	39,2	35	65,2	87,5

(1) TBM es N-terc-butilmorfolina, un subproducto indeseable

(2) Bis-SE es 2,2'-terc-butilamino etil éter, o bis(terc-butilaminoetoxi)etano

Después de 6 horas, la relación en moles de EETB/TBM producida fue 35 a una conversión del 24% de dietilenglicol. La relación en moles de EETB/TBM es una convención usada para comparar la selectividad de los catalizadores que se evalúan. Describe esencialmente cuántos moles de EETB se producen por mol de TBM a una conversión dada. Cuanto mayor es la relación en moles de EETB/TBM, más selectivo es el catalizador.

### Ejemplo 3: Síntesis de EETB

Se repitió el procedimiento del Ejemplo 2, pero usando 107,0 g de terc-butil amina y 75,6 g de dietilenglicol (relación en moles 2:1). El catalizador fue el catalizador del Ejemplo 2, reactivado a 200°C, 1 psi (6,9 kPa) de hidrógeno a un caudal de 50 cc/min. durante 18 horas in situ. El catalizador es alrededor de 14% de níquel metálico reducido, basado en todo el catalizador reducido. La temperatura del reactor se mantuvo a 200°C con agitación a 1800 rpm durante 7 horas, y la presión total del reactor fue 385 psig (2654 kPag). La presión de hidrógeno inicial a temperatura ambiente fue 100 psig (689 kPag).

A continuación se presentan los resultados:

Resultados del Ejemplo 3.

Tiempo (h)	Productos (% en peso GC)				Conv de DEG (%)	EETB/TBM (peso)	EETB/TBM (molar)	EETB/Bis SE (peso)	EETB/Bis SE (molar)
	Bis-SE	EETB	TBM	DEG					
0,75	0,02	9,8	0,05	30,5	23,9	207,3	184	456,2	612,0
2	0,1	12,3	0,1	31,4	21,6	93,0	83	192,0	257,6
3	0,2	20,1	0,3	29,1	27,5	63,1	56	107,6	144,4
4,4	0,4	26,1	0,8	22,0	45,2	34,1	30	62,8	84,3
5,6	0,9	37,2	1,2	23,3	41,8	31,0	28	43,1	57,8
6	0,8	31,6	1,5	16,9	57,9	21,4	19	37,9	50,9
8	1,4	38,3	2,3	15,0	62,5	16,5	15	26,9	36,1

- 5 Después de 6 horas a 200°C, la relación en moles de EETB/TBM fue 19 a una conversión de dietilenglicol de 57,9%. Comparando el Ejemplo 3 con el Ejemplo 2, es manifiesto que una operación a mayor temperatura aumenta significativamente la conversión.

#### Ejemplos Comparativos

Se utilizaron dos catalizadores de la técnica anterior con fines comparativos para la síntesis de EETB.

#### Ejemplo Comparativo A

- 10 E480-P es un catalizador de níquel que contiene alrededor de 65% de níquel depositado sobre un soporte. Tiene un diámetro promedio de partículas de 9 µm, y una densidad aparente de 20 lbs/ft<sup>3</sup>.

#### Ejemplo Comparativo B

Se emplearon procedimientos de síntesis de EETB similares a los usados en el Ejemplo 1.

- 15 Se evaluó una muestra reciente de E 480-P (Ejemplo Comparativo A) a 180°C para la síntesis de EETB. El catalizador se reactivó antes del uso a 200°C en 1 psi (6,9 kPa) de hidrógeno a 50 cc/min. durante 19 horas, dando como resultado un contenido de níquel reducido metálico de alrededor de 53% basado en el total del catalizador reducido. Se cargaron 108,0 g de TBA y 76,4 g de DEG (relación en moles 2:1) a un autoclave bajo nitrógeno a temperatura ambiente. Se añadieron 1,57 g de catalizador. La presión inicial de hidrógeno a temperatura ambiente fue 100 psig (689 kPag). El autoclave se calentó hasta 180°C y los contenidos se agitaron a 1800 rpm durante 6
- 20 horas. La presión total de la vasija fue 262 psig (1806 kPag). A continuación se presentan los resultados.

Resultados del Ejemplo Comparativo B. (180°C)

Fracción n°	Tiempo (h)	Productos (% en peso GC)				Conv de DEG (%)	EETB/TBM (peso)	EETB/TBM (molar)	EETB/Bis SE (peso)	EETB/Bis SE (molar)
		Bis- SE	EETB	TBM	DEG					
21-1	1	0,04	5,4	0,1	41,2	-2,7	83,1	74	144,2	193,5
21-2	2	0,05	10,6	0,2	40,7	-1,5	68,3	61	219,0	293,8
21-3	3	0,1	13,5	0,3	34,4	14,3	47,6	42	105,8	142,0
21-4	4	0,2	18,8	0,6	28,9	27,9	31,1	28	78,2	104,9

Fracción n°	Tiempo	Productos (% en peso GC)				Conv de DEG (%)	EETB/TBM (peso)	EETB/TBM (molar)	EETB/Bis SE (peso)	EETB/Bis SE (molar)
		Bis-SE	EETB	TBM	DEG					
21-5	6	0,5	27,5	1,5	26,1	34,9	18,8	17	59,7	80,1

### Ejemplo Comparativo C

5 Se empleó una muestra reciente de catalizador E 480-P. No se reactivó antes de la evaluación en este ejemplo. El trabajo previo había mostrado que este catalizador comercial se comportó de forma similar, tanto si se reactivaba como si se usaba según se recibía. Se cargaron alrededor de 107,8 g de TBA y 76,2 g de DEG (relación en moles 2:1) a un autoclave bajo nitrógeno a temperatura ambiente. Se añadieron 1,59 g de catalizador. La presión inicial de hidrógeno a temperatura ambiente fue 100 psig (689 kPag). El autoclave se calentó hasta 200°C y los contenidos se agitaron a 1800 rpm durante 7 horas. Basándose en experimentos de reducción realizados en este catalizador a 200°C durante 1 hora en hidrógeno, se cree que la reducción se produce en el transcurso del uso en el experimento del procedimiento a 200°C en hidrógeno, y se cree que el contenido de metal reducido es alrededor de 47-48% de níquel basado en el total del catalizador reducido. La presión total de la vasija fue 385 psig (2654 kPag). A continuación se presentan los resultados.

Resultados del Ejemplo Comparativo C. (200°C)

Fracción n°	Tiempo	Productos (% en peso GC)				Conv de DEG (%)	EETB/TBM (peso)	EETB/TBM (molar)	EETB/Bis SE (peeso)	EETB/Bis SE (molar)
		Bis-SE	EETB	TBM	DEG					
	(h)									
32-1	1	0	2,8	0,02	43,3	-7,5	134,7	120		
32-2	2	0,02	7,3	0,06	51,5	-28,3	115,0	102	324,1	434,8
32-3	3	0,05	10,8	0,1	47,9	-19,5	87,8	78	238,8	320,3
32-4	4	0,1	16,5	0,3	44,2	-10,3	59,4	53	168,6	226,2
32-5	5	0,2	22,5	0,6	36,5	9,1	37,9	34	114,1	153,0
32-6	6	0,3	27,0	1,0	31,3	31,9	28,4	25	86,3	115,8
32-7	7	0,4	27,1	1,2	25,6	36,1	21,8	19	73,4	98,5

15 E-480P es no solamente menos activo que el catalizador en el Ejemplo 3, sino que su selectividad por EETB es significativamente menor tanto a los mismos e incluso a mayores niveles de conversión de DEG que el catalizador descrito en el Ejemplo 3.

### Ejemplo Comparativo D

20 Se emplearon 1,14 g de E 480-P (Ejemplo Comparativo A) para sintetizar EETB. El catalizador se usó según se recibió. Entonces se cargaron al reactor bajo nitrógeno a temperatura ambiente 66,0 g de terc-butil amina, 47,9 g de dietilenglicol, y 119,0 gramos de tolueno (como disolvente inerte). El autoclave se cargó a temperatura ambiente con 100 psig (689 kPag) de hidrógeno. Los contenidos del reactor del autoclave se calentaron entonces hasta 200°C y se agitaron a 1800 rpm durante 6 horas. Basándose en experimentos de reducción realizados en este catalizador a 200°C durante 1 hora en hidrógeno, se cree que el contenido de metal reducido es alrededor de 47-48% basado en el total del catalizador reducido, véase el Ejemplo Comparativo C, produciéndose tal reducción durante el transcurso del uso del catalizador en el experimento del procedimiento a 200°C en hidrógeno. La presión total del reactor a 200°C fue 310 psig (2137 kPag). El producto final del reactor se analizó mediante RMN. Los resultados se presentan más abajo.

Resultados del Ejemplo Comparativo D

Tiempo	Productos (RMN <sup>1</sup> H)			EETB/TBM	% de conversión
(h)	EETB	TBM	DEG	Relación en moles	Basado en DEG
6	50	6	44	8	56

### Ejemplo Comparativo E

5 Ni 5132-P es un catalizador de níquel que contiene alrededor de 60% de níquel depositado sobre un soporte. Tiene una superficie específica de alrededor de 160 m<sup>2</sup>/g, un tamaño promedio de partículas de alrededor de 6 µm, y un volumen de poros de alrededor de 0,00508 ml/g.

### Ejemplo Comparativo F

10 Se emplearon 1,11 g de Ni-5132-P (Ejemplo Comparativo E) para sintetizar EETB. El catalizador se usó según se recibió. Entonces se cargaron al reactor bajo nitrógeno a temperatura ambiente 66,0 g de terc-butil amina, 47,9 g de dietilenglicol, y 119,0 g de tolueno (como disolvente inerte). El autoclave se cargó a temperatura ambiente con 100 psig (689 kPag) de hidrógeno. Los contenidos del reactor del autoclave se calentaron entonces hasta 200°C y los contenidos se agitaron a 1800 rpm durante 6 horas. Basándose en experimentos de reducción realizados en este catalizador a 200°C durante 1 hora en hidrógeno, se cree que el contenido de metal reducido es alrededor de 52% basado en el total del catalizador reducido, produciéndose en este caso la reducción in situ durante la etapa del procedimiento. La presión a 200°C fue 290 psig (2000 kPag). El producto final del reactor se analizó mediante RMN. Los resultados se presentan a continuación.

Resultados del Ejemplo Comparativo F

Tiempo	Productos (RMN <sup>1</sup> H)			EETB/TBM	% de conversión
(h)	EETB	TBM	DEG	Relación en moles	Basado en DEG
6	72	15	13	5	87

Los Ejemplos Comparativos D y F muestran que los dos catalizadores de la técnica anterior utilizados en las mismas condiciones tienen menor selectividad que el catalizador del Ejemplo 1.

### 20 Ejemplo Comparativo G

El catalizador del Ejemplo Comparativo E se evaluó en otro experimento para la síntesis de EETB. Se cargaron 109,5 g de TBA y 77,6 g de DEG en un reactor de autoclave a temperatura ambiente bajo nitrógeno. Se añadieron al reactor 1,61 g del catalizador del Ejemplo Comparativo E según se recibió del proveedor. La presión inicial de hidrógeno a temperatura ambiente fue 100 psig (689 kPag). Los contenidos del reactor se calentaron a 200°C y se agitaron a 1800 rpm durante 4 horas, tomando muestras de GC cada hora. Basándose en experimentos de reducción realizados en este catalizador a 200°C durante 1 hora en hidrógeno, se cree que el contenido de níquel reducido es alrededor de 52% basado en el total del catalizador reducido, produciéndose en este caso la reducción in situ durante la etapa del procedimiento. La presión total del reactor a temperatura ambiente fue 385 psi (2654 kPa). Los resultados se presentan más abajo.

30 Ni-5132-P 200°C

Fracción nº	Tiempo (horas)	Conv de DEG (%)	EETB/TBM (peso)	EETB/TBM (molar)	EETB/BIS SE (peso)	EETB/Bis SE (molar)
51-1	1	18,8	57,6	51	1,1	1,5
51-2	2	45,1	25,7	23	0,8	1,1
51-3	3	53,0	16,8	15	0,7	0,9
51-4	4	65,1	11,0	11	0,7	0,9

### Ejemplo Comparativo H

Preparación de 19,5% de Ni en MCM-41 sin aditivo de TEA en la disolución

5,0 g de soporte de extrusado de MCM-41 unido a alúmina (en el que MCM-41 es un material mesoporoso síliceo ordenado y la alúmina es la matriz) se impregnaron hasta el punto de humectación incipiente con una disolución preparada disolviendo 6,44 g de nitrato de níquel hexahidratado en 2,10 g de agua. La muestra se secó entonces en aire a 60°C durante 2 horas, y a 100°C durante 2 horas. La muestra seca se calcinó en aire circulante elevando gradualmente la temperatura según el siguiente protocolo: 1°C/minuto hasta 205°C y mantener durante dos horas, 1°C/minuto hasta 300°C y mantener durante dos horas. El catalizador se activó entonces mediante reducción a 400°C en hidrógeno circulante (200 cc/min. de H<sub>2</sub> y 50 cc/min. de N<sub>2</sub>) durante 1 hora según el siguiente protocolo: calentar hidrógeno circulante a 2°C/min. desde la temperatura ambiente hasta 400°C durante 1 hora. El catalizador así reducido se pasivó para permitir la transferencia aerobia al autoclave para el ensayo. La pasivación se logró enfriando el catalizador reducido hasta la temperatura ambiente bajo un flujo de hidrógeno. Cuando se enfrió, el hidrógeno se sustituyó por nitrógeno, y el catalizador se purgó en nitrógeno durante una hora y se expuso gradualmente a concentraciones crecientes de oxígeno en diluyente de nitrógeno. En primer lugar, se usó oxígeno al 0,02% en nitrógeno durante 30 minutos, seguido de oxígeno al 0,1% en nitrógeno durante 30 minutos, seguido de oxígeno al 0,3% en nitrógeno durante 30 minutos, seguido de oxígeno al 10% en nitrógeno durante 30 minutos, y finalmente seguido por oxígeno al 20% en nitrógeno durante 30 minutos.

### Ejemplo Comparativo I

Se cargaron 107,8 g de TBA y 78,0 g de DEG (relación molar 2:1) a un autoclave a temperatura ambiente bajo nitrógeno. 1,60 g del catalizador del Ejemplo H se reactivaron a 200°C/1 psi (6,9 kPa) de caudal de H<sub>2</sub> a 50 cc/min. durante 18 horas en el reactor antes de la adición de la mezcla de TBA/DEG, dando como resultado alrededor de 17% de níquel metálico reducido basándose en el total del catalizador reducido. La presión de partida de hidrógeno a temperatura ambiente fue 100 psig (689 kPag). Los contenidos del reactor se agitaron a 1800 rpm y se calentaron a 200°C durante 8 horas con GC a los tiempos indicados más abajo. Los resultados se presentan a continuación:

Ni en MCM-41/alúmina unido a AM02 30-2 (sin aditivo de TEA), 200°C							
Fracción nº	Tiempo (h)	Presión (psi)	Conv de DEG (%)	EETB/TBM (peso)	EETB/TBM (molar)	EETB/Bis SE (peso)	EETB/Bis SE (molar)
52-1	1	383	2,1	101,3	90		
52-2	2	370	5,8	87,8	78	1,3	1,7
52-3	3	372	8,5	81,6	72	2,3	3,0
52-4	4	370	15,3	69,8	62	2,0	2,7
52-5	5	369	15,0	66,5	59	2,0	2,6
52-6	8	364	18,5	57,3	51	1,6	2,2

[Los valores de "Presión" anteriores corresponden a valores convertidos en el intervalo de 2510 kPa (364 psi) a 2641 kPa (383 psi)].

La Figura 1 compara los datos para el Ejemplo 3, Ejemplo Comparativo C, Ejemplo Comparativo G y Ejemplo Comparativo I. Está claro a partir de la figura que el catalizador del Ejemplo 3, obtenido usando auxiliar de la dispersión de TEA, es notablemente superior en rendimiento en base a la relación de EETB/TBM y el grado de conversión de DEG a períodos de tiempo comparables. El Ejemplo 3 muestra que se obtiene un mayor grado de conversión de DEG a una relación de EETB/TBM elevada que cualquiera de los otros ejemplos que usan diferentes catalizadores. El Ejemplo 3 logra el resultado superior a una carga de níquel reducido de alrededor de 14% de níquel reducido. Esto se ha de comparar frente a los Ejemplos Comparativos C y G, que utilizan catalizadores con alrededor de 47-48% y 52%, respectivamente, de níquel reducido en base al total del catalizador reducido. De este modo, el catalizador del Ejemplo 3 logra resultados equivalentes en cierto modo superiores a un contenido de metal activo inferior de alrededor de 70%. Comparando el Ejemplo 3 frente al Ejemplo Comparativo I se observa que el procedimiento que utiliza el catalizador obtenido usando un auxiliar de la dispersión orgánico (TEA) logra resultados superiores en términos de relación de EETB/TBM frente a la conversión de DEG. El Ejemplo 3 está afectado por mayores niveles de conversiones de DEG en períodos de tiempo comparables frente al Ejemplo Comparativo I. Este mayor nivel de conversión de DEG va acompañado de una mayor relación de EETB/TBM, indicando que en el Ejemplo 3 se produce más del producto de EETB deseable.

### Ejemplos Comparativos J y K

Se evaluaron dos catalizadores adicionales para determinar la producción de EETB. Uno contenía 1,2% de platino

en MCM-41/base de SiO<sub>2</sub> (malla 14 x 25), y el otro contenía 0,9% de paladio/0,3% de platino en MCM-41/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Ambos catalizadores emplearon el metal en forma dispersa. Los metales estaban en una forma dispersa mediante una técnica distinta de la descrita en este caso.

5 En ambos casos, se cargaron 108,0 g de TBA y 76,4 g de DEG (relación en moles 2:1) a un reactor de autoclave bajo nitrógeno a temperatura ambiente. Se añadieron 1,59 g de catalizador. Los catalizadores se activaron cada uno a 200°C en 1 psi (6,9 kPa) de hidrógeno a un flujo de hidrógeno de 50 cc/min. durante 19 horas. La presión inicial de hidrógeno a temperatura ambiente en el autoclave fue 100 psig (689 kPag). El autoclave se calentó hasta 180°C y se agitó a 1800 rpm durante 6 horas, y se tomaron muestras de GC a los intervalos indicados. Los resultados se presentan más abajo.

10 Platino en MCM-41/SiO<sub>2</sub>

MCM-41/SiO <sub>2</sub> Pt a 180°C (100 psig de H <sub>2</sub> , 2:1 TBA/DEG)						
Fracción nº	Tiempo (h)	Conv de DEG (%)	EETB/TBM (peso)	EETB/TBM (molar)	EETB/Bis SE (peso)	EETB/Bis SE (molar)
23-1	1	6,0	6,7	6	NA	NA
23-2	2	2,4	9,1	8	NA	NA
23-3	3	5,7	10,1	9	NA	NA
23-4	6	0,6	10,4	9	NA	NA

Paladio/ platino en MCM-41/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

0,9% de Pad/0,3% de Pt MCM-41/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , 180°C						
Fracción nº	Tiempo (h)	Conv de DEG (%)	EETB/TB (peso)	EETB/TBM (molar)	EETB/Bis SE (peso)	EETB/Bis SE (molar)
25-1	1	0,0	15,3	14	NA	NA
25-2	3	3,1	14,6	13	143,8	192,9
25-3	5	3,1	14,4	13	93,7	125,7
25-4	6	1,7	15,4	14	85,1	114,1

15 Como se puede observar, MCM-41 cargado con los metales platino y paladio no funciona como un buen catalizador para la síntesis de EETB.

#### Ejemplo 4: Preparación de 29,8% de Ni en SiO<sub>2</sub> con aditivo de TEA en la disolución

20 25,0 g de un soporte de sílice amorfo convencional (un material mesoporoso amorfo) (250 m<sup>2</sup>/g) se impregnaron hasta el punto de humectación incipiente con disolución preparada disolviendo 58,40 g de nitrato de níquel hexahidratado en 20,68 g de agua y 7,48 g de trietanolamina. La muestra se secó entonces en aire a 100°C toda la noche. La muestra seca se calcinó en aire circulante elevando gradualmente la temperatura según el siguiente protocolo para templar la reacción de oxidación vigorosa entre el nitrato de níquel y el aminoalcohol: 2°C/minuto hasta 160°C y mantener durante 30 minutos, 1°C/minuto hasta 185°C y mantener durante 30 minutos, 1°C/minuto hasta 215°C y mantener durante 30 minutos, 1°C/minuto hasta 300°C y mantener durante una hora. Una muestra de 27,00 g del material así preparado se volvió a impregnar hasta el punto de humectación incipiente con disolución preparada disolviendo 25,18 g de nitrato de níquel hexahidratado en 8,92 g de agua y 3,23 g de trietanolamina. La muestra se secó entonces en aire a 100°C durante cuatro horas. La muestra seca se calcinó en aire circulante elevando gradualmente la temperatura según el siguiente protocolo: 1°C/minuto hasta 150°C y mantener durante una hora, 1°C/minuto hasta 300°C y mantener durante una hora.

#### Ejemplo 5: Síntesis de EETB usando SiO<sub>2</sub> cargado con níquel disperso

30 Para sintetizar EETB se emplearon 1,59 g de Ni en sílice 250 m<sup>2</sup>/g (poro de 150 Å) (29,8% de níquel).

El catalizador se preparó antes del uso activando a 200°C en 1 psi (6,9 kPa) de flujo de hidrógeno a 50 cc/minuto durante 13 horas antes de ser cargado a un reactor de autoclave, dando como resultado alrededor de 23% de níquel

- 5 metálico reducido basado en el total del catalizador reducido. Se cargaron 108,0 g de TBA y 76,4 g de dietilenglicol (DEG) (relación molar 2:1) al reactor bajo nitrógeno a temperatura ambiente. La presión inicial de hidrógeno en el autoclave a temperatura ambiente fue 100 psig (689 kPag). Los contenidos del autoclave se calentaron a 180°C con agitación a 1800 rpm durante 8 horas, tomando muestras de GC a los tiempos indicados. La presión total del reactor a la temperatura de reacción fue 253 psig (1744 kPag). Los resultados se presentan a continuación.

Ni en 250 m <sup>2</sup> /g de sílice (poro de 150A) (AM02-69-4), 180°C						
Fracción nº	Tiempo (h)	Conv de DEG (%)	EETB/TBM (peso)	EETB/TBM (molar)	EETB/Bis SE (peso)	EETB/Bis SE (molar)
29-1	1	-24,4	16,0	14	1,6	2,1
29-2	2	-7,4	13,4	12	2,4	3,3
29-3	3	-15,5	29,6	26	0,7	1,0
29-4	4	-29,4	38,8	34	3,0	4,1
29-5	5	-21,4	30,9	27	4,4	5,9

### Ejemplo 6

- 10 Se repitió el procedimiento del Ejemplo 5, pero en este caso el catalizador se redujo a 400°C y se pasivó usando el procedimiento citado en el Ejemplo 1. El catalizador se volvió a activar a 200°C en 1 psi (6,9 kPa) de flujo de hidrógeno a 50 cc/minuto durante 13 horas antes del uso. El catalizador fue alrededor de 28% de níquel metálico reducido basado en el total del catalizador reducido. La temperatura del reactor se mantuvo de nuevo a 180°C con agitación a 1800 rpm durante 8 horas, tomando muestras de GC a los tiempos indicados más abajo. La presión inicial de hidrógeno a temperatura ambiente fue 100 psig (689 kPag). La presión total del reactor a la temperatura de reacción fue 253 psig (1744 kPag). Los resultados se presentan a continuación.

Ni en 250 m <sup>2</sup> /g de sílice (poro de 150A) (AM02-69-5), 180°C						
Fracción nº	Tiempo (h)	Conv de DEG (%)	EETB/TBM (peso)	EETB/TBM (molar)	EETB/Bis SE (peso)	EETB/Bis SE (molar)
28-1	1	7,6	108,0	96	1,3	1,7
28-2	2	17,7	67,2	60	0,8	1,1
28-3	3	20,4	42,9	38	0,6	0,8
28-4	4	24,3	31,3	28	0,6	0,7
28-5	5	31,6	26,5	24	0,5	0,6
28-6	6	37,7	20,1	18	0,5	0,7
28-7	8	53,1	14,1	13	0,5	0,7

- 15 Comparando el Ejemplo 5 con el Ejemplo 6, se puede observar que la reducción a una temperatura suficientemente elevada para asegurar que el metal está en forma activa/reducida es esencial para la práctica exitosa del presente procedimiento.

### Ejemplo Comparativo L

- 20 15,0 g de soporte de sílice (250 m<sup>2</sup>/g) se impregnaron hasta el punto de humectación incipiente con disolución preparada disolviendo 19,24 g de nitrato de níquel hexahidratado en 6,26 g de agua. La muestra se secó entonces en aire a 60°C durante 2 horas, después a 100°C durante 1 hora, y a 120°C durante 2 horas. La muestra seca se calcinó en aire circulante elevando gradualmente la temperatura según el siguiente protocolo: 1°C/minuto hasta 205°C y mantener durante dos horas, 1°C/minuto hasta 300°C y mantener durante dos horas. El catalizador se redujo a 400°C en hidrógeno circulante durante 1 hora (200 cc/h de H<sub>2</sub> y 50 cc/h de N<sub>2</sub>) usando el protocolo previamente descrito. El catalizador así reducido se pasivó para permitir la transferencia aerobia al autoclave para el ensayo. La pasivación se logró enfriando el catalizador reducido hasta la temperatura ambiente bajo flujo de hidrógeno. Cuando se enfrió, el hidrógeno se sustituyó por nitrógeno, y el catalizador se purgó en nitrógeno durante

una hora y se expuso gradualmente a concentraciones crecientes de oxígeno en diluyente de nitrógeno. En primer lugar, se usó oxígeno al 0,02% en nitrógeno durante 30 min., seguido de oxígeno al 0,1% en nitrógeno durante 30 min., seguido de oxígeno al 0,3% en nitrógeno durante 30 min., seguido de oxígeno al 10% en nitrógeno durante 30 min., y finalmente seguido de oxígeno al 20% en nitrógeno durante 30 min.

### 5 Ejemplo Comparativo M

1,57 g del catalizador del Ejemplo Comparativo L se activaron a 200°C en 1 psi (6,9 kPa) de flujo de hidrógeno a 50 cc/min. durante 18 horas, in situ, en un reactor de autoclave, dando como resultado alrededor de 16% de níquel metálico reducido basado en el total del catalizador reducido. Se añadieron 106,0 g de TBA y 76,7 g de DEG (relación en moles 2:1) al reactor de autoclave a temperatura ambiente bajo nitrógeno. La presión inicial de hidrógeno a temperatura ambiente fue 100 psig (689 kPag). Los contenidos del reactor se calentaron a 200°C con agitación a 1800 rpm durante 8 horas, tomando muestras de GC a los tiempos indicados más abajo. La presión total del reactor a temperatura fue 383 psig (2641 kPag). Los resultados se presentan a continuación.

AM03-29-2: Ni en SiO <sub>2</sub> , sin aditivo de TEA, 200°C							
Fracción n°	Tiempo (h)	Presión (psig)	Conv de DEG (%)	EETB/TBM (peso)	EETB/TBM (molar)	EETB/Bis SE (peso)	EETB/Bis SE (molar)
54-1	1	379	8,2	111,2	98,8	2,2	2,9
54-2	2	370	3,8	76,1	67,6	3,9	5,3
54-3	3	366	10,7	63,6	56,5	1,8	2,4
54-4	4	363	7,4	60,1	53,3	2,1	2,8
54-5	5	355	10,0	52,9	47,0	1,7	2,3
54-6	8	355	23,2	39,6	35,2	1,5	2,0

15 [Los valores de "Presión" anteriores corresponden a valores convertidos en el intervalo de 2448 kPa (355 psi) a 2613 kPa (379 psi)].

Como se puede observar, el procedimiento que emplea el catalizador obtenido usando el auxiliar de dispersión orgánico (Ejemplo 6) es notablemente superior en términos de nivel de conversión logrado en el mismo tiempo de reacción que el procedimiento que usa el catalizador nominalmente similar, pero que se obtuvo sin usar el auxiliar de dispersión orgánico (Ejemplo Comparativo M).

### 20 Ejemplo Comparativo N

Se repitió el procedimiento del Ejemplo 2, pero en este caso el catalizador, Ni MCM-41 no se sometió a una activación a 400°C en hidrógeno seguido de pasivación. En su lugar, el catalizador se sometió simplemente a una etapa de activación a 200°C, dando como resultado alrededor de 9% de níquel metálico reducido basado en el total del catalizador reducido. La reacción de síntesis se llevó a cabo a 180°C, 100 psig (689 kPag) de H<sub>2</sub> como en el Ejemplo 2. El ejemplo mostró conversión mínima de DEG y una producción de EETB inconmensurablemente pequeña, mostrando que se prefiere la activación a una temperatura suficientemente elevada para asegurar un catalizador de níquel activo que tenga al menos 10% de metal reducido basado en el total del catalizador reducido.

## REIVINDICACIONES

1. Un método para sintetizar amino éter alcoholes severamente impedidos estéricamente, diaminopolialquencil éter, y sus mezclas, haciendo reaccionar un compuesto de amino primario con un polialquilenglicol a una presión de hidrógeno cargada a temperatura ambiente de alrededor de cero a alrededor de 300 psig (2068 kPag), a una temperatura de alrededor de 150°C a alrededor de 350°C, a una presión total de la reacción del reactor a la temperatura de funcionamiento de alrededor de 50 a 1500 psig (345 a 10342 kPag), en presencia de un catalizador que comprende un metal reducido catalíticamente activo, que comprende níquel, disperso en un soporte, preparándose el catalizador que contiene el metal disperso mediante un procedimiento que comprende introducir sobre el soporte uno o más complejos orgánicos de uno o más metales catalíticos, comprendiendo dicho uno o más metales catalíticos níquel, descomponiendo el uno o más complejos metálicos orgánicos en el soporte y convirtiendo el uno o más complejos metálicos orgánicos descompuestos en metal reducido catalíticamente activo.
2. El método de la reivindicación 1, en el que el complejo orgánico de uno o más metales catalíticos se introduce sobre el soporte en forma de una mezcla de un compuesto orgánico mezclado con un compuesto o sal de uno o más metales catalíticos.
3. El método de la reivindicación 1, en el que el complejo orgánico de uno o más metales catalíticos se introduce sobre el soporte tratando el soporte con uno o más compuestos orgánicos seguido del tratamiento del soporte que contiene el uno o más compuestos orgánicos con uno o más compuestos o sales de uno o más metales catalíticos para formar el uno o más complejos orgánicos de uno o más metales catalíticos.
4. El método de la reivindicación 1, en el que el complejo orgánico de uno o más metales catalíticos se introduce sobre el soporte tratando el soporte con uno o más compuestos o sales de uno o más metales catalíticos seguido del tratamiento del soporte que contiene el uno o más compuestos o sales de uno o más metales catalíticos con uno o más compuestos orgánicos para formar el uno o más complejos orgánicos de uno o más metales catalíticos.
5. El método de la reivindicación 1, en el que el complejo orgánico de uno o más metales catalíticos se introduce sobre el soporte tratando el soporte simultáneamente con uno o más compuestos o sales de uno o más metales catalíticos y uno o más compuestos orgánicos para formar el uno o más complejos orgánicos de uno o más metales catalíticos.
6. El método de las reivindicaciones 1, 2, 3, 4 y 5, en el que la descomposición es una descomposición parcial.
7. El método de las reivindicaciones 1, 2, 3, 4 y 5, en el que la descomposición es una descomposición completa.
8. El método de las reivindicaciones 1, 2, 3, 4 y 5, en el que el soporte comprende uno o más materiales mesoporosos.
9. El método de las reivindicaciones 1, 2, 3, 4 y 5, en el que el soporte comprende uno o más materiales mesoporosos ordenados.
10. El método de las reivindicaciones 1, 2, 3, 4 y 5, en el que soporte comprende uno o más materiales de porosidad mixta.
11. El método de las reivindicaciones 1, 2, 3, 4 y 5, en el que el soporte comprende un soporte seleccionado del grupo que consiste en uno o más materiales amorfos convencionales, uno o más materiales de soporte cristalinos, y sus mezclas.
12. El método de las reivindicaciones 1, 2, 3, 4 y 5, en el que el soporte comprende uno o más materiales de soporte mesoporosos combinados con uno o más materiales de soporte de porosidad mixta.
13. El método de las reivindicaciones 1, 2, 3, 4 y 5, en el que el soporte comprende uno o más materiales de soporte mesoporosos ordenados combinados con uno o más materiales de soporte de porosidad mixta.
14. El método de las reivindicaciones 1, 2, 3, 4 y 5, en el que el soporte comprende uno o más materiales de soporte mesoporosos combinados con uno o más materiales adicionales seleccionados del grupo que consiste en materiales amorfos convencionales, materiales cristalinos, y sus mezclas.
15. El método de las reivindicaciones 1, 2, 3, 4 y 5, en el que el soporte comprende uno o más materiales de soporte mesoporosos ordenados combinados con uno o más materiales adicionales seleccionados del grupo que consiste en materiales amorfos convencionales, materiales cristalinos, y sus mezclas.
16. El método de la reivindicación 9, en el que el material de soporte mesoporoso comprende uno o más materiales denominados como M41S.
17. El método de la reivindicación 16, en el que el material mesoporoso es MCM-41.
18. El método de la reivindicación 11, en el que el material de soporte comprende materiales de soporte

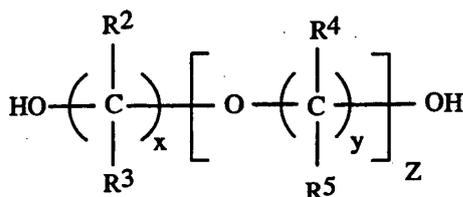
seleccionados del grupo que consiste en carbón activado, carburo de silicio, óxido de aluminio, dióxido de silicio, dióxido de titanio, dióxido de circonio, óxido de magnesio, óxido de cinc, y sus mezclas.

19. El método de la reivindicación 18, en el que el material de soporte se selecciona del grupo que consiste en óxido de aluminio, dióxido de silicio, y sus mezclas.
- 5 20. El método de las reivindicaciones 1, 2, 3, 4 y 5, en el que el compuesto orgánico se selecciona de uno o más compuestos orgánicos que contienen nitrógeno.
21. El método de la reivindicación 20, en el que el uno o más compuestos orgánicos que contienen nitrógeno se selecciona de una o más aminas.
22. El método de la reivindicación 21, en el que al menos una de las aminas es una amina alifática.
- 10 23. El método de la reivindicación 22, en el que la amina alifática contiene uno o más grupos hidroxilo.
24. El método de la reivindicación 6, en el que la descomposición del complejo orgánico se logra mediante calcinación.
25. El método de la reivindicación 7, en el que la descomposición del complejo orgánico se logra mediante calcinación.
- 15 26. El método de la reivindicación 6, en el que la descomposición del complejo orgánico se logra mediante pirólisis.
27. El método de la reivindicación 7, en el que la descomposición del complejo orgánico se logra mediante pirólisis.
28. El método de las reivindicaciones 1, 2, 3, 4 y 5, en el que el contenido de metal reducido oscila de alrededor de 2,5 a alrededor de 80% en peso basado en el total del catalizador reducido.
- 20 29. El método de las reivindicaciones 1, 2, 3, 4 y 5, en el que el metal catalítico comprende adicionalmente al menos un metal catalítico adicional seleccionado del grupo que consiste en el Grupo 1B, de transición, Grupo IIA, y sus mezclas.
30. El método de la reivindicación 29, en el que el uno o más metales catalíticos comprende níquel, cobre y magnesio; o níquel, cobalto y magnesio.
- 25 31. El método de las reivindicaciones 1, 2, 3, 4 y 5, en el que los metales catalíticos comprenden níquel y cobalto; o níquel y cobre.
32. El método de la reivindicación 28, en el que el metal catalítico es níquel.
33. El método de la reivindicación 32, en el que el contenido de metal reducido oscila de alrededor de 10 a alrededor de 65% en peso basado en el total del catalizador reducido, y el metal es níquel.
- 30 34. El método de las reivindicaciones 1, 2, 3, 4 y 5, en el que la relación molar de amina primaria a glicol está en el intervalo de alrededor de 10:1 a 0,5 a 1.
35. El método de la reivindicación 34, en el que el compuesto de amina primaria es de la fórmula general



en la que R<sup>1</sup> se selecciona del grupo que consiste en radicales alquilo secundarios y terciarios que tienen 3 a 8 átomos de carbono, radicales cicloalquilo que tienen 3 a 8 átomos de carbono, y sus mezclas, y el polialquenoil glicol es de la fórmula general

35



- en la que R<sup>2</sup>, R<sup>3</sup>, R<sup>4</sup> y R<sup>5</sup> se seleccionan cada uno independientemente del grupo que consiste en hidrógeno, radicales de alquilo de C1 a C4, y radicales de cicloalquilo de C3 a C8, con la condición de que si el átomo de carbono de R<sup>1</sup> unido directamente al átomo de nitrógeno es un radical alquilo secundario, al menos uno de R<sup>2</sup> y R<sup>3</sup> directamente enlazado al carbono que está enlazado al grupo hidroxilo es un radical alquilo o cicloalquilo, x e y son cada uno números enteros positivos que oscilan independientemente de 2 a 4, y Z es de 1 a 10, y la relación de amina primaria sustituida con alquilo a glicol es menor que 2:1 cuando z es mayor que 1.
- 40

## ES 2 523 657 T3

36. El método de las reivindicaciones 1, 2, 3, 4 y 5, en el que la reacción de la amina primaria y el glicol se lleva a cabo a una presión de hidrógeno cargada a temperatura ambiente de alrededor de cero a alrededor de 300 psig (2068 kPag), a una temperatura de alrededor de 150°C a alrededor de 350°C, a una presión total de la reacción del reactor a la temperatura de funcionamiento de alrededor de 50 a 1500 psig (345 a 10342 kPag), durante un tiempo de alrededor de 0,5 a 24 horas.
- 5
37. El método de la reivindicación 36, en el que la presión de hidrógeno cargada a temperatura ambiente es alrededor de 20 a alrededor de 200 psig (138 a 1380 kPag), la temperatura es alrededor de 160°C a alrededor de 300°C, la presión total del reactor a la temperatura de funcionamiento es alrededor de 50 a 1000 psig (345 a 6895 kPag), y el tiempo de reacción es de alrededor de 1 a alrededor de 12 horas.
- 10
38. El método de la reivindicación 36, en el que la presión de hidrógeno cargada a temperatura ambiente es alrededor de 20 a alrededor de 150 psig (138 a 1034 kPag), la temperatura es alrededor de 180°C a alrededor de 225°C, la presión total de la reacción del reactor a la temperatura de funcionamiento es alrededor de 50 a 500 psig (345 a 3447 kPag), el tiempo de reacción es de alrededor de 2 a alrededor de 8 horas, y la relación de amina primaria a glicol es alrededor de 2:1 a alrededor de 1:1.
- 15
39. El método de la reivindicación 36, en el que la amina primaria es terc-butil amina, y el glicol es dietilenglicol.

Figura 1

